## ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 AVRIL 1927.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES BARROIS.

### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président souhaite la bienvenue à M. John Townsend, Correspondant pour la Section de Physique, qui assiste à la séance.

GÉODÉSIE. — Océans et continents. Marées océaniques et marées du sol. Formules normalisées pour leur calcul théorique. Note de M. MARCEL BRILLOUIN.

- 1. Il y aurait grand intérêt, tant au point de vue des marées océaniques que des marées de l'écorce et des variations des latitudes, à savoir faire la théorie des marées en tenant compte des continents. Il faudrait pouvoir pousser jusqu'aux calculs numériques assez étendus pour permettre de tracer les cartes d'égal soulèvement soit du sol, soit de l'océan. Ce sont ces calculs qu'il est assez facile d'organiser à l'aide des méthodes de solution numérique des problèmes mixtes que j'ai indiquées autrefois (¹).
- 2. Je m'occuperai uniquement aujourd'hui des *marées statiques*, et je me contenterai de donner le tableau des formules à employer, sans la justification théorique, que j'ai fournie dans mes leçons de cet hiver au Collège de France.
- 20, potentiel newtonien perturbateur;
- $\mathfrak{L}^i$ , potentiel newtonien induit, dû à toutes les déformations qui accompagnent les marées de la mer et du sol;

<sup>(1)</sup> MARCEL BRILLOUIN, Comptes rendus, 150, 1910, p. 461 et 611; 161, 1915, p. 437 et 775; Ann. Phys., 9° série, 6, 1916, p. 137 et 223.

G, constante de la gravitation universelle;

$$\Delta \mathcal{R} = \Delta (\mathcal{R}^0 + \mathcal{R}^i) = -4\pi G \rho$$

ρ, densité matérielle; ζ, déplacement radial du solide;

ζ<sup>aq</sup>, déplacement radial de la surface d'équilibre de l'eau;

R, rayon de la surface de niveau moyenne de la terre et des mers;

g, intensité moyenne de la pesanteur uniforme;

 $\Sigma_{\rm N}$  avec  $n^2 < N \le (n+1)^2$ , une des fonctions harmoniques de surface, de Legendre ou de Laplace, rangées en ordre linéaire, fonctions de la colatitude θ et de la longitude α.

Le potentiel perturbateur (lunaire, solaire, de déplacement de l'axe de rotation, etc.) est connu, et peut être développé en fonctions harmoniques de coefficients connus

$$\mathcal{P}^0 = \sum_{n} \varpi_N \Sigma_N \left(\frac{r}{R}\right)^n$$
.

Il s'agit de construire les solutions particulières fondamentales normalisées pour la distribution géographique réelle des terres et des mers.

3. Marées sur un solide indéformable sphérique. — L'épaisseur des océans est très petite par rapport au rayon R de la sphère.

A la surface (r = R) les conditions sont

$$\Pi_{N} = \Phi_{N}, \qquad \sum_{n} A_{N} \left( \frac{\partial \Pi_{N}}{\partial r} - \frac{\partial \Phi_{N}}{\partial r} \right) = \begin{cases} -4\pi G. \zeta^{aq} & \text{(océans),} \\ \text{o} & \text{(continents).} \end{cases}$$

Je construis les deux suites (fermées) de fonctions

$$egin{aligned} c_0^0 \Pi_0 &= oldsymbol{\Sigma}_0, \ \ldots, \ c_N^N \Pi_N &= c_N^0 \Pi_0 + \ldots + c_N^{N-1} \Pi_N + \left(rac{\mathrm{R}}{r}
ight)^{n+1} oldsymbol{\Sigma}_N, \ \ldots, \ c_0^0 \Phi_0 &= oldsymbol{\Sigma}_0, \ \ldots, \ c_N^N \Phi_N &= c_N^0 \Phi_0 + \ldots + c_N^{N-1} \Phi_{N-1} + \left(rac{r}{\mathrm{R}}
ight)^n oldsymbol{\Sigma}_N, \end{aligned}$$

La normalisation convenable s'obtient en prenant

$$c_{N}^{M} = \int_{\text{oceans}} \left[ \Pi'_{M} - \Phi'_{M} + \frac{4\pi G}{g} \Pi_{M} \right] \left[ \frac{2n+1}{R} - \frac{4\pi G}{g} \right] \Sigma_{N} \sin \theta \, d\theta \, d\alpha$$

$$+ \int_{\text{continents}} (\Pi'_{M} - \Phi'_{M}) \frac{2n+1}{R} \Sigma_{N} \sin \theta \, d\theta \, d\alpha$$

et

$$(c_N^N)^2 = \int_{\text{oceans}} \left[ \frac{(2n+1)}{R} - \frac{4\pi G}{g} \right]^2 \Sigma_N^2 \sin\theta \, d\theta \, d\alpha$$

$$+ \int_{\text{continents}} \left[ \frac{(2n+1)}{R} \right]^2 \Sigma_N^2 \sin\theta \, d\theta \, d\alpha - \left[ (c_N^0)^2 + (c_N^1)^2 + \ldots + (c_N^{N-1})^2 \right].$$

On obtient les  $\mathfrak{A}, \zeta$  qui conviennent au potentiel perturbateur donné  $\mathfrak{L}^0$ , en prenant

$$\mathbf{A}_{\mathrm{N}} = -\left(\frac{4\pi\mathrm{G}}{\mathrm{g}}\right)^{2} \int_{\mathrm{oceans}} \left[\frac{\mathrm{g}}{4\pi\mathrm{G}} \left(\frac{\partial \mathbf{H}_{\mathrm{N}}}{\partial r} - \frac{\partial \Phi_{\mathrm{N}}}{\partial r}\right)_{\mathrm{R}} + \mathbf{H}_{\mathrm{N}}\right] \mathcal{R}^{\mathrm{o}} \sin\theta \ d\theta \ d\alpha,$$

d'où

$$g\zeta^{aq} = \mathcal{Q}^0 + \sum_{n} A_n \Pi_n, \quad r = R.$$

ζ<sup>aq</sup> donne le soulèvement des mers.

 $\mathfrak{L}^0 + \mathfrak{L}^i$  donne partout le changement de direction de la verticale dû à l'action totale du potentiel perturbateur  $\mathfrak{L}^0$ , et de l'attraction du bourrelet marin qu'il soulève.

4. Globe solide homogène élastique incompressible. — Je prends l'origine au centre de la sphère R qui limite le globe solide et l'océan dans sa position moyenne. Il faut noter qu'il sera nécessaire de discuter les mouvements du centre de gravité par rapport à cette origine.

Le soulèvement des continents, du fond des mers et de leur surface produit snr toute la surface approximativement sphérique une action purement normale. La déformation de sphères gravitantes homogènes sous pressions normales a été étudiée depuis longtemps. Il est facile d'adapter au cas de l'incompressibilité un résultat donné par Chree en 1883, qui permettra la formation des fonctions dont j'ai besoin.

Sous l'action d'un potentiel newtonien  $\mathfrak{L}^0 + \Phi$ , et d'une traction radiale  $\mathfrak{R}^0$  par unité de surface, la surface de la sphère solide, de rigidité  $\mu$ , subit un déplacement radial

$$\zeta = \sum \frac{(2n^2+n)R}{2\mu(n-1)(2n^2+4n+3)} (\rho \omega_N + \rho \varphi_N + \nu_N) \Sigma_N$$

développé en fonctions de Legendre et Laplace, en posant

$$\mathcal{Z}^{i} = \sum_{N} \varphi_{N} \sum_{N} \left(\frac{r}{R}\right)^{n} \qquad (r < R),$$

$$\mathcal{X} = \sum_{N} \nu_{N} \sum_{N} \qquad (r = R).$$

Une partie ζ° est directement déterminée par le potentiel perturbateur  $\mathfrak{L}_0$ 

$$\zeta^{0} = \sum \frac{2 n^{2} + n}{(n-1)(2 n^{2} + 4 n + 3)} \frac{\rho R}{2 \mu} \omega_{N} \Sigma_{N}.$$

La force  ${\mathfrak N}$  est déterminée par la densité superficielle de l'ensemble des bourrelets

$$\frac{g}{4\pi G} \left( \frac{\partial \Pi}{\partial r} - \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)_{\rm R} = \Re \chi = \begin{cases} -g(\rho - 1)\zeta - g\zeta^{\rm aq} & ({\rm oc\'{e}ans}), \\ -g\varrho\zeta & ({\rm continents}), \end{cases}$$

ce qui conduit facilement à

$$Z = \zeta - \zeta^0 = \sum K_n \phi_N \Sigma_N = \sum A Z$$

en posant

$$K_n = \frac{2n^2 + n}{2\mu(n-1)(2n^2 + 4n + 3)} \left(\rho R - \frac{2n+1}{4\pi G} g\right),$$

et, outre les développements généraux  $\Pi$ ,  $\Phi$ ,  $\zeta^{aq}$  de même forme qu'au n° 3, pour le  $\zeta$  du solide

$$c_{\mathrm{N}}^{\mathrm{N}}\mathbf{Z}_{\mathrm{N}} = c_{\mathrm{N}}^{\mathrm{o}}\mathbf{Z}_{\mathrm{o}} + c_{\mathrm{N}}^{\mathrm{I}}\mathbf{Z}_{\mathrm{I}} + \ldots + c_{\mathrm{N}}^{\mathrm{N-1}}\mathbf{Z}_{\mathrm{N-1}} + \mathbf{K}_{n} \, \boldsymbol{\Sigma}_{\mathrm{N}}.$$

La normalisation s'obtient en déterminant les  $c_N^{\rm M}$  par les formules (M < N) :

$$\begin{split} c_{\mathrm{N}}^{\mathrm{M}} &= \int_{\mathrm{oc\acute{e}ans}} \left[ g(\rho - \mathbf{1}) \mathbf{Z}_{\mathrm{M}} + \mathbf{H}_{\mathrm{M}} + g \frac{\mathbf{H}_{\mathrm{M}}' - \Phi_{\mathrm{M}}'}{4\pi \, \mathrm{G}} \right] \left[ \frac{2n+1}{4\pi \, \mathrm{GR}} g - \mathbf{I} - g(\rho - \mathbf{1}) \mathbf{K}_{n} \right] \boldsymbol{\Sigma}_{\mathrm{N}} \sin\theta \, d\theta \, d\alpha \\ &+ \int_{\mathrm{continents}} \left[ g\rho \mathbf{Z}_{\mathrm{M}} + g \frac{\mathbf{H}_{\mathrm{M}}' - \Phi_{\mathrm{M}}'}{4\pi \, \mathrm{G}} \right] \left[ \frac{2n+1}{4\pi \, \mathrm{GR}} g - g\rho \, \mathbf{K}_{n} \right] \boldsymbol{\Sigma}_{\mathrm{N}} \sin\theta \, d\theta \, d\alpha, \\ (c_{\mathrm{N}}^{\mathrm{N}})^{2} &= \int_{\mathrm{oc\acute{e}ans}} \left[ \frac{2n+1}{4\pi \, \mathrm{GR}} g - \mathbf{I} - g(\rho - \mathbf{I}) \mathbf{K}_{n} \right]^{2} \boldsymbol{\Sigma}_{\mathrm{N}}^{2} \sin\theta \, d\theta \, d\alpha \\ &+ \int_{\mathrm{con...}} \left[ \frac{2n+1}{4\pi \, \mathrm{GR}} g - g\rho \, \mathbf{K}_{n} \right]^{8} \boldsymbol{\Sigma}_{\mathrm{N}}^{2} \sin\theta \, d\theta \, d\alpha \\ &- \left[ (c_{\mathrm{N}}^{\mathrm{O}})^{2} + (c_{\mathrm{N}}^{\mathrm{I}})^{2} + \ldots + (c_{\mathrm{N}}^{\mathrm{N}-\mathrm{I}})^{2} \right]. \end{split}$$

Pour les A, qui conviennent au potentiel perturbateur donné 2º, on a

ensuite

$$\begin{split} \mathbf{A}_{\mathrm{N}} &= -\int_{\mathrm{oceans}} \left[ g(\rho - \mathbf{I}) \mathbf{Z}_{\mathrm{N}} + \mathbf{H}_{\mathrm{N}} + g \, \frac{\mathbf{H}_{\mathrm{N}}' - \Phi_{\mathrm{N}}'}{4\pi \, \mathrm{G}} \right] \left[ g(\rho - \mathbf{I}) \zeta^{\mathrm{0}} + \mathcal{R}^{\mathrm{0}} \right] \sin \theta \, d\theta \, d\alpha \\ &+ \int_{\mathrm{continents}} \left[ g \, \rho \, \mathbf{Z}_{\mathrm{N}} + g \, \frac{\mathbf{H}_{\mathrm{N}}' - \Phi_{\mathrm{N}}'}{4\pi \, \mathrm{G}} \right] g \, \rho \, \zeta^{\mathrm{0}} \sin \theta \, d\theta \, d\alpha. \end{split}$$

Le  $\zeta^{aq}$  donnera le soulèvement de l'océan, le  $\zeta$  donne le soulèvement des continents, les  $\mathfrak{L}^0 + \mathfrak{L}^i$  donnent le changement de direction de la verticale.

Remarque générale. — L'ensemble des  $\Pi_N$ ,  $\Phi_N$ ,  $\zeta_N^{aq}$ , etc., de même indice N, est toujours applicable à la distribution donnée des océans et des continents. Mais chaque terme N correspond à un potentiel perturbateur  $\mathfrak{T}_N^0$  particulier. Les séries correspondent au potentiel perturbateur donné

$$\mathcal{I}^0 \equiv \sum A_N \mathcal{I}_N^0$$
.

On peut traiter de même le cas d'un globe hétérogène; j'y reviendrai. Les détails de mise en équation, la démonstration des formules et un aperçu de leurs conséquences seront publiés ailleurs.

### CHIMIE MINÉRALE. — Préparation du chlorure de glucinium. Note de MM. C. MATIGNON et M. PIETTRE.

Le chlorure de glucinium est préparé (et c'est ainsi qu'il a été obtenu pour la première fois) par l'action simultanée du chlore et du charbon sur la glucine. Cette méthode générale de préparation, dont le principe a été donné par OErsted, exige une température élevée.

M. Chauvenet (¹) a montré que l'oxychlorure de carbone transformait la glucine en chlorure dès la température de 450°. L'un de nous avec M. Cathala (²) a étudié la vitesse de cette réaction en fonction de la température.

Nous avons appliqué notre méthode de chloruration par le chlorure de soufre (3) au traitement de la glucine.

Cette méthode, caractérisée par un potentiel de chloruration inférieur à

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 151, 1911, p. 387.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 181, 1925, p. 1066.

<sup>(3)</sup> MATIGNON et Bourion, Comptes rendus, 138, 1904, p. 631 et 760.

celui de la méthode d'OErsted, constitue cependant souvent le meilleur mode de préparation des chlorures à partir des oxydes.

Un courant de chlore barbote dans du chlorure de soufre maintenu à l'ébullition, gaz et vapeur se rendent dans un tube en verre pyrex chauffé entre 700 et 800°, la glucine se transforme alors en chlorure qui se volatilise et vient se condenser dans un récipient rodé sur le tube de pyrex. Une partie du chlorure est entraînée sous forme de fumée de sorte que la fraction recueillie ne représente que 60 pour 100 du chlorure effectivement préparé.

Voici par exemple les résultats obtenus dans un des premiers essais : glucine traitée 18,67; glucine restant après 2 heures et demie de traitement vers 700°, 08,4; chlorure recueilli 28,5. Rendement 62 pour 100.

Le chlorure obtenu est très pur comme le montre l'analyse :

Cette méthode présente l'inconvénient d'être un peu lente. La réaction est en effet assez endothermique, car le glucinium se rapproche beaucoup des métalloïdes, comme l'indique son étude thermochimique, et la transformation de la glucine en chlorure est ainsi rendue plus difficile (¹).

Nous nous sommes adressés également, comme agent chlorurant, au tétrachlorure de carbone qui nous a fourni de bons résultats, aussi l'avons-nous utilisé pour préparer des quantités notables de chlorure.

Nous effectuons l'opération dans un tube en porcelaine de 4<sup>cm</sup> de diamètre, chauffé vers 800°, relié d'un côté à la cornue contenant le chlorure de carbone et de l'autre à un tube de verre de 8<sup>cm</sup> de diamètre servant de récipient de condensation pour le chlorure de glucinium; des flacons laveurs placés plus loin reçoivent le chlorure de carbone non décomposé.

Toutes les liaisons, établies par rodage, ne font intervenir aucune substance étrangère, caoutchouc, liège ou mastic, susceptible d'apporter des impuretés.

Le chlorure de carbone attaque lentement la porcelaine à la température de réaction, aussi avons-nous remplacé les nacelles de porcelaine contenant la glucine par des nacelles en charbon.

La plus grande partie du chlorure est en fines aiguilles sublimées, une petite portion seulement est à l'état fondu dans la région du récipient de condensation voisine du tube en porcelaine.

<sup>(1)</sup> C. MATIGNON et G. MARCHAL, Bull. Soc. chim., 39, 1926, p. 167.

Des opérations effectuées vers 800° en utilisant 6<sup>s</sup> de glucine par opération nous ont permis de recueillir chaque fois à l'état cristallisé de 13 à 16<sup>s</sup> de chlorure, soit un rendement de 68 à 80 pour 100. La portion complémentaire reste adhérente aux parois des récipients ou s'échappe sous forme de fumées difficiles à récupérer.

La transformation est terminée au bout de 1 heure un quart.

Il n'y a pas intérêt à dépasser la température de 800°, à cause de l'attaque de la porcelaine qui produirait alors du chlorure d'aluminium en quantité non négligeable.

Voici les résultats des analyses de quelques préparations :

|    | Calculé. | Trouvé.                                                |  |  |  |  |  |
|----|----------|--------------------------------------------------------|--|--|--|--|--|
| Gl | 11,25    | 11,29; 11,31; 11,30; 11,36; 11,30; 11,34; 11,31; 11,30 |  |  |  |  |  |

Le trichlorure de phosphore nous a permis également de chlorurer la glucine; la réaction est très lente et exige une température élevée. Après 2 heures et demie de chauffe vers 850°, on n'a pu chlorurer que le dixième de la glucine. Le chlorure obtenu souillé par un peu de trichlorure de phosphore nous a donné les résultats suivants à l'analyse :

Le perchlorure de phosphore constitue à basse température un excellent agent de chloruration de la glucine, mais la réaction se complique par la formation de combinaisons de chlorure de glucinium avec le perchlorure et l'oxychlorure de phosphore.

MÉCANIQUE. — Remarque au sujet de la Note de M. Sugot, du 28 février 1927, sur l'intégration des équations différentielles du mouvement gyroscopique d'un projectile. Note (1) de M. DE SPARRE.

M. Sugot étudie cette question en négligeant, pendant les premiers instants du mouvement, l'influence de l'abaissement de la tangente. Or ainsi que je l'ai montré dans mon Mémoire, présenté le 9 décembre 1903 à l'Académie de Stockholm par MM. Mittag-Leffler et Phragmen, l'influence de cet abaissement est prépondérant, même pendant les premiers instants du mouvement.

<sup>(1)</sup> Séance du 12 mars 1927.

En effet, si l'on désigne par v l'angle du plan vertical passant par l'axe de figure avec le plan passant par la tangente et l'axe de figure, j'ai fait voir que l'on a (¹)

$$\begin{split} \delta\cos\nu &= \frac{g\cos\theta_0}{2\,\lambda\,v_0\sqrt{\xi_0\,\xi}} \left[ \frac{1+\xi_0}{1-\xi_0} \sin\lambda(t-u) - \frac{1-\xi_0}{1+\xi_0} \sin\lambda(t+u) \right], \\ \delta\sin\nu &= \frac{2\,g\cos\theta}{\lambda(1-\xi_0^2)} \, \frac{\varphi(v_0)}{v\,\varphi(v)} - \frac{g\cos\theta_0}{2\,\lambda\,v_0\sqrt{\xi_0\,\xi}} \left[ \frac{1+\xi_0}{1-\xi_0} \cos\lambda(t-u) - \frac{1-\xi_0}{1+\xi_0} \cos\lambda(t+u) \right], \end{split}$$

où, en adoptant les notations de M. Sugot, on a

$$\lambda = \frac{A\omega}{2B}, \qquad \xi_0 = \sqrt{1 - \frac{4MB}{A^2\omega^2}}, \qquad \xi = \sqrt{1 - \frac{4MB}{A^2\omega^2}} \frac{\varphi(v)}{\varphi(v_0)}, \qquad u = \int_0^t \xi \, dt,$$

et où de plus  $\theta$  désigne l'inclinaison de la tangente, v la vitesse,  $\pi R^2 \varphi(v)$  la pression dynamique sur l'avant du projectile, R étant son rayon (2).

S'il s'agit alors de projectiles animés de grande vitesse initiale, cette vitesse décroît rapidement, pendant les premiers instants, et dans l'expression de  $\delta \sin \nu$ , le premier terme devient rapidement prépondérant à cause du facteur  $\frac{\varphi(v_0)}{v\varphi(v)}$  qui croît très rapidement.

Dans le cas de projectiles animés de faible vitesse initiale,  $\theta$  décroît rapidement et c'est la croissance de  $\cos\theta$  qui assure encore la prépondérance du premier terme dans l'expression de  $\delta \sin \nu$ .

CHIMIE ORGANIQUE. — Dédoublement catalytique de l'acide formique.

Note de M. JEAN-BAPTISTE SENDERENS.

I. Ainsi que je l'ai exposé (3), la déshydratation catalytique des alcools forméniques et aromatiques, à l'état liquide, par l'acide sulfurique fournit,

 $<sup>(^{1})</sup>$  En négligeant, ainsi que le fait M. Sugot, les forces d'amortissement supposant le départ absolument régulier et que l'angle  $\delta$  de la tangente avec l'axe de figure reste assez petit pour que l'on puisse négliger partout les termes de l'ordre de  $\delta^{2}$ .

<sup>(2)</sup> Dans mon Mémoire publié en 1911 dans les Annales de la Société scientifique de Bruxelies, j'ai donné les formules pour le cas où  $\delta_0$  n'est pas nul et où  $p_0$  et  $q_0$  ont des valeurs quelconques, telles toutefois que l'on puisse négliger les termes de l'ordre de  $\delta^2$ ; le projectile n'étant, de plus, pas parfait.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 178, 1924, p. 1412; 179, 1924, p. 1015; 181, 1925, p. 698; 182, 1926, p. 627; Ann. de Chim., 9° série, 18, septembre-octobre 1922, p. 117.

suivant les conditions où l'on se place, des oléfines (a) ou des éthers-oxydes (b):

(a) 
$$ROH = H^2O + R - H,$$

$$\mathbf{2} \mathrm{ROH} \; = \; \mathrm{H}^{2}\mathrm{O} + \mathrm{ROR}.$$

La catalyse des alcools par voie sèche, autrement dit des alcools à l'état de vapeurs, conduit aux mêmes résultats (¹); mais, cette catalyse par voie sèche s'applique aussi aux acides organiques pour donner des cétones (²):

$$_{2}$$
RCOOH = RCOR + CO<sup>2</sup> + H<sup>2</sup>O.

Avec l'acide formique on obtient l'aldéhyde (3)

$$_{2}$$
 HCOOH = HCOH + CO<sup>2</sup> + H<sup>2</sup>O.

J'ai été ainsi amené à expérimenter la catalyse des acides organiques par voie humide. Les expériences ont porté sur les acides gras et aromatiques: je me bornerai, dans cette Note, au premier des acides forméniques, qui a d'ailleurs une allure spéciale, l'acide formique.

II. On sait que, dès la température de 260°, l'acide formique se décompose en eau et oxyde de carbone (Berthelot):

$$HCOOH = H^2O + CO.$$

L'acide sulfurique favorise ce dédoublement, et, c'est en *chauffant* l'acide formique avec l'acide sulfurique concentré que l'oxyde de carbone se prépare dans les laboratoires.

J'ai constaté que le *chauffage est inutile*, si l'acide sulfurique est employé en grand excès. C'est ainsi que le mélange de 1<sup>vol</sup> d'acide formique et de 6<sup>vol</sup> d'acide sulfurique 66° B. donne dès la température de 15° un dégagement régulier de gaz qui devient abondant à 25°, et tumultueux vers 40°.

Il m'a semblé que cette réaction ne trouvait pas une explication suffisante dans une simple absorption d'eau par l'acide sulfurique et que celui-ci devait agir catalytiquement, comme dans le cas de la déshydratation des alcools.

J'ai donc employé l'acide sulfurique en petite quantité par rapport à

<sup>(1)</sup> J.-B. Senderens, Ann. de Chim. et de Phys., 8° série, 28, avril 1913, p. 243.

<sup>(2)</sup> J.-B. Senderens, Ann. de Chim. et de Phys., 8° série, 25, février 1912, p. 449.

<sup>(3)</sup> J.-B. Senderens, Bull. Soc. chim., 4° série, 5, 1909, p. 482; Comptes rendus, 148, 1909, p. 929.

l'acide formique : 1<sup>vol</sup> du premier, soit 5<sup>cm³</sup> pour 20<sup>vol</sup> du second, soit 100<sup>cm³</sup> de HCO<sup>2</sup>H.

Le gaz a commencé à se dégager à la température de 87° avec une vitesse par minute de 8°° à 87°, 10°° à 90°, 32°° à 95°, 40°° à 100°.

La réaction catalytique est encore plus manifeste dans une seconde expérience faite avec l'acide à 66° B. étendu de deux fois son volume d'eau et correspondant à l'hydrate SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>+6H<sup>2</sup>O. Le mélange de 10<sup>cm³</sup> de cet hydrate avec 100<sup>cm³</sup> d'acide formique dégage du gaz dès 95°, mais sa vitesse est beaucoup moindre qu'avec 5<sup>cm³</sup> d'acide sulfurique à 66° B.

La nature du gaz est toujours la même; c'est de l'oxyde de carbone pur à l'exclusion de CO<sup>2</sup>. Il ne se formerait donc pas d'aldéhyde, comme

d'ailleurs le réactif de Schiff a permis de m'en assurer.

III. J'avais reconnu que la déshydratation des alcools par voie humide était obtenue ou favorisée par l'emploi de certaines substances jouant le rôle de catalyseurs, telles que le sulfate d'alumine anhydre, le bisulfate de potassium, l'acide orthophosphorique (1).

Le sulfate d'alumine anhydre, mêlé dans la proportion de 5 pour 100 aux acides organiques, ne détermine pas leur dédoublement, mais il intervient comme adjuvant de l'acide sulfurique. C'est ainsi que, dans le mélange de 100 cm³ d'acide formique et de 10 cm³ de l'hydrate SO H² + 6 H² O, le dégagement gazeux est notablement augmenté par l'addition de 5 pour 100 de sulfate d'alumine anhydre.

Le bisulfate de potassium, au contraire, dédouble nettement l'acide formique en CO et H<sup>2</sup>O. La réaction est catalytique, car elle se produit par l'ébullition modérée de l'acide formique avec le dixième de son poids de bisulfate et elle n'augmente guère en triplant cette proportion. Le dégagement gazeux est assez faible, de l'ordre de celui qu'on observe avec l'hydrate SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>+6H<sup>2</sup>O au voisinage de 100°.

Avec l'acide orthophosphorique, employé dans la proportion de 3<sup>vol</sup> pour 1<sup>vol</sup> d'acide formique, le dédoublement de ce dernier acide est plus marqué qu'avec le bisulfate de potassium, mais moins rapide que dans le cas cité plus haut de 1<sup>vol</sup> d'acide sulfurique, 66° B., pour 20<sup>vol</sup> d'acide formique. Ce dédoublement se produit encore, quoique très lent, avec l'hydrate

 $PO^{4}H^{3} + 3H^{3}O$ .

IV. Il résulte de ce qui précède que l'action catalytique de l'acide sulfu-

<sup>(1)</sup> J.-B. Senderens, Ann. Chim., 9e série, 18, septembre-octobre 1922, p. 117.

rique, du bisulfate de potassium et de l'acide orthophosphorique est donnée par l'équation

 $HCOOH = H^2O + CO$ .

Elle ressemble à la catalyse du même acide formique par voie sèche au moyen de l'alumine qui donne le même dédoublement (¹), contrairement aux résultats annoncés par Wercott et Engelder (²) d'après lesquels l'alumine décomposerait entre 200° et 500° l'acide formique en donnant H²O, H², CO², et HCHO.

Avec la thorine j'ai montré que les choses se passent autrement (3). De même que pour l'alumine la réaction commence vers 200°, mais elle fournit toujours une forte proportion de CO<sup>2</sup>, sans H<sup>2</sup>, ce qui indique la production d'aldéhyde formique qui atteint son maximum vers 250°.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — Vaccination préventive de l'homme contre le typhus exanthématique par emploi de petites doses virulentes répétées (cerveau de cobaye). Note de MM. Charles Nicolle, H. Sparrow et E. Conseil.

Si le typhus disparaît un jour, ce sera celui où les progrès de la civilisation auront fait disparaître le pou. Ce jour est lointain. Avant qu'il soit arrivé, si jamais il arrive, le typhus, refoulé dans ses foyers historiques, continuera de frapper les populations indigènes et, à leur contact, les civilisés que les nécessités sociales ou bien un devoir humanitaire rapprochent de ces malheureux. Un procédé de vaccination qui assurerait la protection de ces victimes désignées d'une contagion si grave, qui pourrait être étendu progressivement aux populations arriérées elles-mêmes, sauverait bien des existences.

Nous avons montré que cette protection pouvait être assurée par l'inoculation du sérum de convalescents de typhus aux personnes trouvées porteuses de poux après leur contact avec des malades et, ce sérum ne pouvant être recueilli qu'en faible quantité et au cours d'épidémies, nous avons dit

<sup>(1)</sup> J.-B. Senderens, Ann. Chim. Phys., 8e série, 28, février 1913, p. 243, et Bull. Soc. chim., 4e série, 5, 1909, p. 483.

<sup>(2)</sup> Chemistry, 30, 1926, p. 475.

<sup>(3)</sup> J.-B. SENDERENS, Bull. Soc. chim., 4e série, 5, 1906, p. 483, et Ann. Chim. et Phys., 8e série, 28, février 1913, p. 243.

notre espoir d'aboutir à la préparation d'un sérum d'animal de forte taille, convalescent de typhus expérimental. Cet espoir se confirme, sans que nous puissions encore donner la technique définitive qui permettra de l'obtenir de façon régulière, constante.

Parallèlement à ces recherches, nous en avons mené d'autres dans le but d'arriver à la vaccination par le virus lui-même. La sensibilité de l'homme au typhus est si grande qu'on n'y peut parvenir que par l'emploi de toutes petites doses, qu'il faut répéter.

Jusqu'à présent, nous nous étions adressés, comme virus, au sang des malades ou des cobayes infectés. Le sang est irrégulièrement actif; sa virulence n'est pas dosable. Nous lui avons substitué le cerveau. L'unité virulente, avec le cerveau des cobayes infectés par notre virus actuel, c'est-à-dire la dose *minima* virulente pour le cobaye (et par voie péritonéale), est de  $\frac{1}{5000}$  du poids de l'organe (cobaye adulte, poids du cerveau  $3^g$ ,50).

Nous sommes parvenus à vacciner deux sujets en les soumettant aux séries d'inoculations suivantes :

Première série. — Six jours, une inoculation par jour et sous la peau de ces doses successives de virus: une demi-dose, une demi-dose, une dose, une dose, une dose, une dose (les quatre premiers jours, le produit employé avait été laissé au préalable pendant 24 heures à la glacière).

Deuxième série. — Après un intervalle de 28 heures. Quatre inoculations, une par jour de : deux doses, trois doses, deux doses, deux doses (les deux premières inoculations après séjour du produit 24 heures à la glacière).

Troisième série. — Après un intervalle de deux mois et demi. Quatre inoculations, une par jour avec chaque fois six doses (les deux premières fois, séjour préalable du produit à la glacière).

Au total, les deux sujets avaient reçu 38 doses virulentes (dont 20 atténuées par un séjour au froid), lorsqu'on les soumet, deux mois et demi après la dernière innoculation, à une épreuve sévère. Ils reçoivent, en effet, sous la peau 20 doses virulentes fraîches, c'est-à-dire de quoi donner le typhus fébrile à 20 cobayes (le cobaye est moins sensible que l'homme). Les deux sujets ont résisté. Leur sang, inoculé à des cobayes le onzième jour, n'a pas infecté ces animaux, ce qui montre que les sujets n'ont même point présenté de typhus inapparent.

On avait eu soin, dans toutes ces expériences, de prendre des cobayes indicateurs de la virulence du produit inoculé. Tous ces témoins se sont infectés. D'autre part, en suivant la même méthode que pour l'homme, on a pu parvenir aussi à la vaccination de cobayes.

De tels résultats indiquent que la méthode de vaccination préventive par emploi de petites doses répétées de virus est réalisable et qu'elle peut, dès à présent, entrer en pratique. La seule objection qu'on pourrait lui faire est le temps qu'elle demande. Fût-il obligatoire, il ne constituerait pas un obstacle, surtout à la vaccination du personnel médical et infirmier. Nous avons la conviction que cette durée pourra être sensiblement diminuée. Si nous avons usé d'un temps si long, c'est que, dans des essais aussi graves, la plus grande prudence s'imposait. Nos recherches actuelles visent à la diminution de ce temps.

- M. J. HADAMARD fait hommage à l'Académie du tome premier, second fascicule, de son Cours d'Analyse, professé à l'École Polytechnique.
- M. DE SPARRE fait hommage à l'Académie d'une Note intitulée Détermination du coefficient d'élasticité du ciment ou du béton au moyen de la vitesse de propagation du coup de bélier dans les conduites.

#### CORRESPONDANCE.

Le Président de la commission des congrès scientifiques, organisés à l'occasion du centenaire de la mort de Alessandro Volta, invite l'Académie à se faire représenter au Congrès international des physiciens qui se tiendra à Côme et à Rome, à partir du 8 septembre prochain.

L'Université de Toronto invite l'Académie à se faire représenter aux fêtes de son *Centenaire* qui auront lieu du 6 au 8 octobre 1927.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Naturvetenskapens matematiska principer av Isaac Newton. Livre premier, traduction suédoise de C.-V.-L. Charlier. Appendice : Notes analytiques sur les Principia de Newton, par C.-V.-L. Charlier.

# GÉOMÉTRIE. — Sur les géodésiques des espaces de groupes simples. Note de M. E. Cartan.

I. L'espace représentatif  $\mathcal{E}_r$  des transformations d'un groupe continu simple G à r paramètres réels est un espace de Riemann (1). Son  $ds^2$  est défini positif si, abstraction faite des cas exceptionnels, le groupe est isomorphe:

A, au groupe continu linéaire d'une forme d'Hermite définie;

B, D, au groupe continu linéaire d'une forme quadratique (réelle) définie (à un nombre impair ou pair de variables);

C, au groupe continu linéaire d'une forme d'Hermite définie et d'une

forme quadratique extérieure.

Tous ces espaces sont à courbure riemannienne partout positive ou nulle. Ils peuvent admettre plusieurs formes distinctes, dont l'une est simplement connexe (²). Dans ce dernier cas ils admettent un nombre pair (2, 4 ou 12) (³) de familles continues à 2r paramètres de transformations isométriques. Le groupe des rotations autour d'un point (groupe d'isotropie) n'est autre que le groupe adjoint de G.

II. La distribution des géodésiques dans un espace de groupe simple, que nous supposerons pris sous sa forme simplement connexe, présente des particularités remarquables. Nous laisserons de côté le cas du groupe à 3 paramètres, qui fournit l'espace sphérique à trois dimensions.

<sup>(1)</sup> E. CARTAN and J. A. SCHOUTEN, On the Geometry of the Group-manifold of simple and semi-simple Groups (Proc. Akad. Amsterdam, 29, 1926, p. 803-815). — Cf. E. CARTAN, La Géométrie des groupes de transformations (Journal Math., 6, 1927, p. 1-119).

<sup>(2)</sup> Cela résulte des recherches de H. Weyl: Theorie der Darstellung kontinuierlicher halb-einfacher Gruppen durch lineare Transformationen (Math. Zeitschr., 23, 1925, p. 271-309; 24, 1925, p. 328-395). En combinant les résultats de H. Weyl avec ceux de mon article Sur les tenseurs irréductibles et les groupes linéaires simples et semi-simples (Bull. Sc. math., 2° série, 49, 1925, p. 130-152), on peut démontrer que la forme simplement connexe peut toujours être obtenue en partant d'un groupe linéaire, irréductible ou non, convenablement choisi; le nombre des formes non simplement connexes dépend de l'entier désigné par k dans l'article cité.

<sup>(\*)</sup> Ce nombre est le double du nombre des familles continues du groupe adjoint; je l'ai déterminé dans mon article: Le principe de dualité et la théorie des groupes simples et semi-simples (Bull. Sc. math., 2° série. 49, 1925, p. 361-374).

Toute direction générale issue d'un point O de l'espace est invariante par un sous-groupe  $\gamma$  à l paramètres (l étant le rang de G) du groupe des rotations;  $\gamma$  laisse invariante en même temps toute une variété à l dimensions  $E_l$  totalement géodésique et localement euclidienne;  $E_l$  est une forme de Clifford de l'espace euclidien à l dimensions, sur lequel elle se développe suivant un réseau de parallélépipèdes. Tout point A de  $E_l$  peut être joint à O par une infinité dénombrable de géodésiques tout entières situées dans  $E_l$ . Celles dont les paramètres directeurs en O sont rationnels sont fermées.

Un point A de l'espace  $\mathcal{E}_c$  peut se trouver dans une infinité de variétés  $E_t$ . D'une manière générale, si A est invariant par un sous-groupe  $g_{\lambda}$  du groupe des rotations autour de O, et si la direction en O d'une géodésique joignant O à A est invariante par un sous-groupe  $g_{\mu}(\mu < \lambda)$  de  $g_{\lambda}$ , cette géodésique fait partie d'une variété continue à  $\lambda - \mu + 1$  dimensions, obtenue en lui appliquant toutes les rotations de  $g_{\lambda}$ .

III. Il y a lieu d'après cela de distinguer parmi les points A :

1° Ceux qui ne peuvent être joints à O que par des géodésiques isolées (cas général);

2° Ceux qui peuvent être joints à O à la fois par des géodésiques isolées et par des géodésiques non isolées;

3° Ceux qui ne peuvent être joints à O par aucune géodésique isolée; toutes les géodésiques OA sont alors fermées.

Les points A de la troisième classe se distribuent en l variétés distinctes, qu'on peut appeler *antipodiques* de O, et dont certaines peuvent se réduire à un point (*point antipode*). Toute variété euclidienne  $E_l$  coupe chacune des variétés antipodiques en un nombre fini de points.

Il peut exister (type A et type D de rang impair) des géodésiques fermées ne rencontrant aucune variété antipodique. Si l'on en fait abstraction, les géodésiques fermées *orientées* se partagent en l catégories, suivant la première variété antipodique qu'elles rencontrent en partant de O (et qui détermine toutes les autres, quand il y en a d'autres).

Dans le cas des types B et C, il existe un point antipode et un seul; chaque géodésique fermée rencontre, dans le cas du type C, une variété antipodique et une seule.

Dans le cas du type A, il existe l points antipodes  $O_1$ ,  $O_2$ , ...,  $O_l$ ; la géodésique fermée qui commence par rencontrer  $O_i$  rencontre ensuite successivement  $O_{2i}$ ,  $O_{3i}$ , ... (l'indice inférieur doit être remplacé par le reste de sa division par l+1).

Le type D donne des résultats analogues; O admet alors trois points antipodes; ils peuvent être tous les trois sur une même géodésique si *l* est impair.

IV. Les systèmes matériels représentables sur un des espaces  $\mathcal{E}_r$  (la force vive étant  $\frac{ds^2}{dt^2}$ ) jouissent de propriétés remarquables. Leurs mouvements spontanés correspondent aux géodésiques de  $\mathcal{E}_r$ , leurs mouvements périodiques aux géodésiques fermées. Ils admettent des caractéristiques des vitesses (1)  $p_i$  telles que les équations du mouvement se réduisent à  $\frac{dp_i}{dt} = o$  (2), et ce sont essentiellement les seuls systèmes (3) qui jouissent de cette propriété.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la croissance du dénominateur  $D(\lambda)$  de Fredholm. Note de M. S. A. Gheorghiu, présentée par M. Hadamard.

Considérons les équations — en nombre fini — de Fredholm :

$$\varphi_i(x) = \lambda \int_a^b K_i(x, s) \varphi(s) ds + f_i(x)$$
 ( $i = 1, 2, ..., n$ ),

dont les noyaux  $K_i(x, s)$  sont supposés réels et continus à l'intérieur et sur le contour du carré  $a \le x \le h$ ,  $a \le s \le b$ . Nous dirons que le noyau K(x, s) est d'ordre — réel ou apparent —  $\sigma$  si le dénominateur  $D(\lambda)$  correspondant à ce noyau est d'ordre — réel ou apparent —  $\sigma$ .

Posons

$$G(x, s) = \int_a^b \dots \int_a^b K_1(x, s_1) K_2(s_1, s_2) \dots K_n(s_{n-1}, s) ds_1 ds_2 \dots ds_{n-1} \qquad (n \ge 2),$$

et soit  $\sigma$  l'ordre apparent du noyau G(x, s). On a

$$\sigma \leq \frac{2}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \ldots + \frac{1}{\alpha_n}},$$

<sup>(1)</sup> Voir V. Volterra, Atti Acc. Torino, 33, 1897, p. 451-475.

<sup>(2)</sup> Cf. Georg Hamel, Die Lagrange-Euler'schen Gleichungen der Mechanik (Zeitschr. f. Math. u. Ph., 50, 1904, p. 1-57).

<sup>(3)</sup> A une exception près, comme cela résulte virtuellement de la Note de E. Cartan and J.-A. Schouten, On Riemannian Geometries admitting an absolute parallelism (Proc. Akad. Amsterdam, 29, 1926, p. 933-946).

 $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$  étant les ordres des noyaux de Schmidt relatifs respectivement aux noyaux  $K_1(x, s), K_2(x, s), \ldots, K_n(x, s)$ .

Nous avons démontré cette inégalité, en partant de l'expression donnée, par M. Carleman (†), pour le dénominateur  $D(\lambda)$  relatif au noyau G(x,s), en appliquant l'inégalité de Schwartz et en tenant compte d'une identité, due à M. Landsberg (2).

Les noyaux de M. Schmidt étant symétriques, positifs et dans nos énoncés supposés continus, il résulte des travaux de M. Mercer (3) que ces noyaux sont au plus d'ordre 1 par excès. Nous avons déduit que :

Pour tout noyau G(x, s), obtenu par la eomposition d'un nombre fini de noyaux continus, l'ordre réel est égal à l'ordre apparent.

Ce théorème est évident pour  $n \ge 3$ . Nous avons démontré qu'il est vrai aussi pour n = 2 et  $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ .

Considérons maintenant un seul noyau continu et réel K(x, s). On sait que sa déterminante  $D(\lambda)$  est de la forme

$$D(\lambda) = e^{\alpha \lambda + b \lambda^2} \prod_{i=1}^{\infty} \left( 1 - \frac{\lambda}{\lambda_i} \right) e^{\frac{\lambda}{\lambda_i}}.$$

Nous avons retrouvé un théorème démontré par M. Carleman (4), savoir : Pour tout noyau continu et réel on a b=0.

On obtient ce résultat, en posant

$$K(x, s) = K_1(x, s) = K_2(x, s)$$
  $(n = 2)$ .

en reprenant les mêmes raisonnements que plus haut, et en utilisant un théorème de M. Schur (<sup>5</sup>), ainsi qu'un théorème de M. Hadamard (<sup>6</sup>), complété par M. Lindelöf (<sup>7</sup>).

Nous avons démontré aussi que:

L'ordre réel d'un noyau continu est inférieur ou égal au double de l'ordre des noyaux de Schmidt rélatifs à ce noyau.

<sup>(1)</sup> Voir T. CARLEMAN, Mathematische Zeitschrift, 9, 1921, p. 213.

<sup>(2)</sup> Voir G. Landsberg, Mathematische Annalen, 69, 1910, p. 231.

<sup>(3)</sup> Voir Mercer, Philosophical Transactions, London, 209, A, 1909, p. 415.

<sup>(4)</sup> Voir T. CARLEMAN, Arkiv för matematik, astr. och fysik, 12, 1917, nº 15.

<sup>(5)</sup> Voir P. Schur, Mathematische Annalen, 66, 1907, p. 488 et suiv.

<sup>(6)</sup> Voir J. Hadamard, Journal de Mathématiques pures et appliquées, 4° série, 9, 1893, p. 204-208.

<sup>(7)</sup> Voir E. LINDBLÖF, Acta Societatis Scientiarum Fennicae, 31, 1902, p. 11.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Un problème relatif à la théorie des équations aux dérivées partielles du second ordre à caractéristiques réelles. Note de M. D. V. Jonesco, présentée par M. Hadamard.

Considérons l'équation aux dérivées partielles à caractéristiques réelles

(1) 
$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \, \partial y} = a(xy)z + b(xy)\frac{\partial z}{\partial x} + c(xy)\frac{\partial z}{\partial y} + f(xy),$$

et les droites OI et OJ dont les équations sont  $Y = \alpha X$  et  $X = \beta Y$ . La première est la plus approchée de Ox, la seconde la plus approchée de Oy.

1. Je me suis proposé de trouver l'intégrale régulière de l'équation (1), nulle à l'origine et qui satisfait sur les droites OI et OJ aux conditions suivantes :

(2) 
$$\begin{cases} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{A} = \alpha\omega(x)\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{A} + a(x)z_{A}, \\ \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{B} = \beta\pi(y)\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{B} + b(y)z_{B}; \end{cases}$$

où A est un point de la droite OI correspondant à l'abscisse x et B un point de la droite OJ correspondant à l'ordonnée y.

2. On suppose: 1° que dans la région R limitée par les droites  $Y = \alpha X$ ,  $X = \beta Y$ , Y = d, Y = d', les fonctions a(xy), b(xy), o(xy), f(xy) sont toutes continues; 2° que pour

(3). 
$$\mathbf{o} \leq x \leq d\alpha, \qquad \mathbf{o} \leq y \leq d'\beta,$$

les fonctions a(x), b(y),  $\omega(x)$ ,  $\pi(y)$  sont continues, les deux dernières ayant aussi des dérivées continues; et 3° que dans les intervalles (3), on a

$$|\omega(x)| < e^{\omega x}, \qquad |\pi(y)| < e^{\pi y}, \qquad \left|\frac{\omega'(x)}{\omega(x)}\right| < \omega, \qquad \left|\frac{\pi'(y)}{\pi(y)}\right| < \pi.$$

Avec ces hypothèses, j'ai démontré que l'équation (1) admet une intégrale régulière satisfaisant aux conditions (2), valable dans toute la région R. Je vais indiquer brièvement la démonstration de ce théorème.

3. L'intégrale de l'équation

(4) 
$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = F(x, y),$$

correspondant à notre problème que nous nous sommes posé, est donnée

par la formule

(5) 
$$z(xy) = \zeta(xy) + \varphi(x) + \psi(y).$$

Nous avons pris pour  $\zeta(xy)$ , l'intégrale de l'équation (4) correspondant aux conditions de M. Goursat (z nulle le long de OI et de OJ).  $\varphi(x)$  et  $\psi(y)$  sont données par le système d'équations fonctionnelles

(6) 
$$\begin{cases} \varphi'(x) = \alpha \omega(x) \psi'(\alpha x) + a(x) [\varphi(x) + \psi(\alpha x)] - [\mathbf{1} + \omega(x)] \lambda(x), \\ \psi'(y) = \beta \pi(y) \varphi'(\beta y) + b(y) [\varphi(\beta y) + \psi(y)] - [\mathbf{1} + \pi(y)] \mu(y). \end{cases}$$

où

(7) 
$$\lambda(x) = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{\substack{x = x \\ y = \alpha x}}, \quad \mu(y) = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_{\substack{x = \beta y \\ y = y}}$$

En éliminant  $\psi(y)$  entre les équations (6), on trouve pour  $\varphi(x)$  l'équation fonctionnelle

(8) 
$$\varphi(x) = P(x) \varphi(\gamma x) + \int_0^x A(xt) \varphi(\gamma t) dt + U(x)$$

avec

(9) 
$$\begin{cases} U(x) = \int_0^x \mathbf{A}_1(xt)\lambda(t) dt + \int_0^x \mathbf{A}_2(xt)\mu(\alpha t) dt, \\ P(x) = \omega(x)\pi(\alpha x), \quad \gamma = \alpha \beta < 1. \end{cases}$$

A(xt),  $A_1(xt)$ ,  $A_2(xt)$  ne dépendent que de a(x), b(y),  $\omega(x)$  et  $\pi(y)$ . Pour  $\psi(y)$  on trouve une équation fonctionnelle du même type.

4. D'après les hypothèses faites au n° 2, P(x) et A(xt) sont des fonctions continues ayant des dérivées continues par rapport à x. En plus, on a

$$|P(x)| < e^{\Omega x}, \qquad \left|\frac{P'(x)}{P(x)}\right| < \Omega.$$

Si l'on suppose que  $\mathrm{U}(x)$  est une fonction continue ayant une dérivée continue et que

(10) 
$$|\mathbb{E}(x)| < H\frac{x^m}{m!}, \qquad |\mathbb{E}'(x)| < H'\frac{x^{m-1}}{(m-1)!} \qquad (m \ge 2)$$

on démontre que l'équation (8) a une solution continue ayant une dérivée continue et qu'on a

(11) 
$$|\varphi(x)| < H_1 \frac{x^m}{m!}, \qquad |\varphi'(x)| < H_1 \frac{x^{m-1}}{(m-1)!}.$$

5. J'ai démontré que si dans la région R, F(xy) reste en valeur absolue

moindre que F, on a dans la région R

(12) 
$$\left| \zeta(xy) \right| < F \frac{1+\gamma}{1-\gamma^2} xy, \quad \left| \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right| < Fy, \quad \left| \frac{\partial \zeta}{\partial y} \right| < Fx$$

et que si dans la région R on a

(13) 
$$|F(xy)| < L \frac{(x+y)^p}{p!}$$

on a

(14) 
$$\left| \frac{\zeta(xy)}{\zeta(xy)} \right| < \frac{L(1+\gamma)}{1-\gamma^{p+2}} \frac{(x+y)^{p+2}}{(p+2)!},$$

$$\left| \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right| < \frac{L(1+\alpha)(1+\gamma)}{1-\gamma^{p+2}} \frac{(x+y)^{p+1}}{(p+1)!},$$

$$\left| \frac{\partial \zeta}{\partial y} \right| < \frac{L(1+\beta)(1+\gamma)}{1-\gamma^{p+2}} \frac{(x+y)^{p+1}}{(p+1)!}$$

$$\left| \frac{1}{2} \frac{\partial \zeta}{\partial y} \right| < \frac{L(1+\beta)(1+\gamma)}{1-\gamma^{p+2}} \frac{(x+y)^{p+1}}{(p+1)!}$$

Les résultats nécessaires pour la démonstration du problème que nous nous sommes posé au n° 2 découlent des considérations précédentes.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — Influence de la température de trempe sur les déformations des cylindres d'acier. Note (2) de MM. Albert Portevin et André Sourdillon, présentée par M. Henry Le Chatelier.

Les déformations ou modifications des dimensions accompagnant la trempe sont une des principales causes des difficultés et des rebuts dans la pratique de cette opération. Leur étude est encore plus complexe que celle des phénomènes de trempe proprement dits, c'est-à-dire des modifications de la constitution, de la structure et des propriétés spécifiques.

Ces dernières dépendent en effet de la vitesse ou, plus exactement, de la loi de refroidissement  $f(\theta,t) = 0$  en chaque point de coordonnées x, y, z, quelles que soient les fonctions analogues relatives aux autres points de la pièce; au contraire, les déformations de trempe dépendent du gradient de température ou, plus exactement, de la distribution spatiale de la température  $F(\theta, x, y, z) = 0$  et de sa variation dans le temps t. De sorte que les déformations de trempe dépendent, non seulement de toutes les

<sup>(1)</sup> On trouvera la démonstration de ces inégalités dans un travail intitulé Sur une classe d'équations fonctionnelles, qui paraîtra prochainement.

<sup>(2)</sup> Séance du 28 mars 1927.

variables conditionnant les phénomènes de trempe, mais en outre de la forme et des dimensions de la pièce, ce qui complique singulièrement le problème.

Dans une Note précédente, l'un de nous (†) avait signalé l'influence de divers facteurs sur les variations de capacité accompagnant les traitements thermiques de corps creux en acier; nous avons entrepris l'étude des variations de dimensions par trempe de cylindres d'acier et nous signalerons ici quelques résultats relatifs à l'influence de la température d'immersion et du rapport longueur diamètre.

Les mesures étant faites au comparateur donnant le omm, oo1, après avoir pris toutes les précautions pour éviter l'oxydation des surfaces au chauffage.

Tous les échantillons avaient subi préalablement un recuit identique.

Pour caractériser la forme prise après trempe, les longueurs étaient déterminées sur quatre génératrices repérées du cylindre et les diamètres mesurés sur trois sections droites différentes (une au milieu et deux vers les extrémités) en des points repérés de ces sections; les diamètres correspondants faisant entre eux des angles de 40 grades.

1° Influence de la température d'immersion. — Prenons par exemple des cylindres allongés, de 125<sup>mm</sup> de longueur et 25<sup>mm</sup> de diamètre en acier demidur (C = 0.42 pour 100; Mn = 0.90 pour 100).

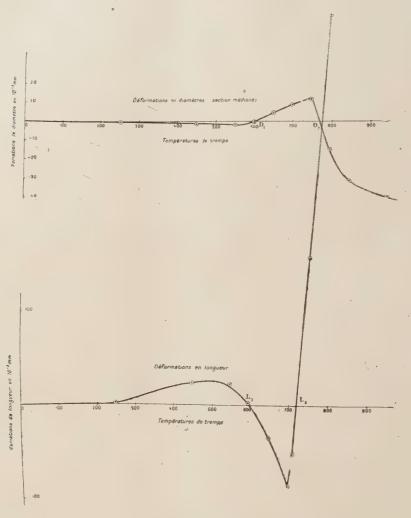
La figure donne, en fonction de la température d'immersion dans l'eau, les variations moyennes de la longueur et du diamètre de la section médiane. Ces deux dimensions éprouvent des variations de sens inverses; il existe deux températures  $\theta_1$  et  $\theta_2$  correspondant à l'invariance de la longueur (points  $L_1$  et  $L_2$ ) et entre lesquelles il y a raccourcissement; la première  $\theta_1$  marque également l'invariance du diamètre (point  $D_1$ ) et il y a une deuxième température  $\theta_2'$  d'invariance du diamètre (point  $D_2$ ) en général différente de  $\theta_2$  par suite du changement de volume spécifique accompagnant la trempe.

Pour les aciers à grande vitesse critique de trempe, tels que les aciers au carbone extra-doux et doux, l'allure des courbes est la même. Pour les aciers plus trempants, on constate, dans la région des états trempés, un rebroussement de la courbe, conduisant, aux températures élevées (hypertrempe), à une nouvelle zone de raccourcissement. Il y a alors trois températures d'invariance de longueur.

2º Influence du rapport longueur des En faisant varier la longueur des

<sup>(1)</sup> A. Portevin, Comptes rendus, 176, 1923, p. 897.

cylindres, à égalité de diamètre, on a constaté que les déformations des cylindres longs  $\left(\frac{L}{\overline{D}}>1\right)$  sont de sens inverse de celles des cylindres courts



ou disques  $\left(\frac{L}{D} < 1\right)$ ; de sorte que, pour ces derniers, l'allure des variations des dimensions est celle des courbes de la figure 1 en remplaçant diamètre par longueur et réciproquement. On peut dire que les plus grandes dimensions éprouvent, en fonction de la température, des variations analogues.

Dans les déformations de trempe, il y a superposition de deux phénomènes :

1° Un phénomène banal résultant du jeu des inégales contractions lors du refroidissement d'une masse en condition non isotherme,

2° Le phénomène de trempe proprement dit, formation de martensité ou d'austénite.

Aux températures d'immersion inférieures à la température critique de trempe, le phénomène banal existe seul, et détermine un acheminement général vers la forme sphérique; aux températures plus élevées, la trempe martensitique avec diminution de densité agit en sens inverse.

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — Sur la répartition des courants de Foucault dans un disque métallique soumis à l'action du pôle inducteur de section circulaire, mais excentré par rapport au disque. Note de M. Barbillion, transmise par M. André Blondel.

Tous les traités classiques d'Électrotechnique comportent l'étude du développement des courants de Foucault dans un disque métallique soumis à l'action inductive d'un tel pôle, mais celui-ci étant centré sur le disque. Dans ce qui suit, nous étudierons le mécanisme du développement des courants de Foucault dans un tel disque, lorsque le pôle inducteur est excentré par rapport à ce disque.

Soient R le rayon du disque; R' celui de la section du pôle; a la distance des deux centres. Les courants de Foucault se développeront, par raison de symétrie et suivant l'hypothèse la plus simple, qui doit donc d'abord être retenue, suivant des anneaux de centres situés sur la ligne des centres du disque et du petit cercle. Cependant, comme les segments interceptés entre les deux circonférences de rayons R et R' seront différents suivant l'orientation  $\alpha$  du rayon vecteur tournant autour du centre de l'un de ces cercles, les maximum et minimum des segments interceptés se trouvant sur la ligne des centres, tout se passera comme si les courants de Foucault élémentaires se développaient dans des anneaux circulaires, mais d'épaisseur  $d\rho$  variable, cette épaisseur variant d'un minimum  $d\rho_+$  (position la plus rapprochée des deux cercles), sa valeur moyenne étant  $(d\rho)_{\text{mioy}} = \frac{d\rho_1 + d\rho_2}{2}$ .

Un cercle courant coupera la droite des centres en deux points, les segments interceptés par rapport au petit cercle (ou par rapport au grand) étant dans le même rapport  $\lambda$  (ou  $1-\lambda$ ) par rapport aux segments totaux  $(R-R_1-n)$  et  $(R+n-R_1)$ .

Sous le bénéfice de ces hypothèses, le problème sera résolu sous la forme ci-après :

Cercle de rayon variable,

$$[x - a(1 - \lambda)]^2 + y^2 = [R_1 + \lambda(R - R_1)]^2 = g^2.$$

Courant induit dans un anneau de largeur variable,

$$I = \frac{\Omega \Phi_0 \sin \Omega t}{2 \pi \rho} \Gamma \varepsilon (d \rho)_{\text{mov}}$$

 $(\Gamma, \text{ inductance}; \varepsilon, \text{ épaisseur du disque}; \Phi_0, \text{ valeur maximum du flux émis par le pôle})$  avec

$$d\phi = \frac{(d\phi)_{\text{moy}}}{\pi} \left[ \frac{\mathbf{R} - a - \mathbf{R}_1}{\mathbf{R} - \mathbf{R}_1} \right] \left[ (\pi - \alpha) + \alpha \frac{\mathbf{R} + a - \mathbf{R}_1}{\mathbf{R} - a - \mathbf{R}_1} \right].$$

Résistance de l'anneau,

$$(\mathrm{R}) = \frac{(2\rho)_{\mathrm{moy}}}{\Gamma \varepsilon} \frac{1}{(d\rho)_{\mathrm{moy}}} \frac{\pi (\mathrm{R} - \mathrm{R_1})}{2a} \mathrm{Log} \left( \frac{\mathrm{R} + a - \mathrm{R_1}}{\mathrm{R} - a - \mathrm{R_1}} \right) \cdot$$

Quand a tend vers zéro (cercles concentriques), on retombe sur la formule classique

$$(R') = \frac{(2\rho)_{\text{moy}}}{\Gamma \varepsilon} \frac{1}{(d\rho)_{\text{moy}}}.$$

Pertes par courants de Foucault dans la partie du disque, extérieure à la protection du pôle,

$$P_{J} = \frac{\Phi_{0}^{2}}{2} \frac{\Gamma \varepsilon}{2 \pi M} \operatorname{Log} \left( \frac{R}{R_{1}} \right) \quad \text{avec} \quad \prod_{M} = \frac{R - R_{1}}{2 a} \operatorname{Log} \frac{R_{1}^{\pi} + a - R_{1}}{R - a - R_{1}}$$

$$(pour \ a = 0, \ M = 1)$$

et l'on retrouve l'expression classique

$$P_{J'} = \frac{\Phi_0^2}{2} \, \frac{\Gamma \epsilon}{2 \, \pi} \, \text{Log} \, \frac{R}{R_1}.$$

RADIOLOGIE. — Radioqualitomètre à lecture directe et continue. Note de M. Iser Solomon, présentée par M. M. de Broglie.

Dans les applications thérapeutiques des rayons X, la connaissance aussi précise que possible de la quantité du rayonnement (dose) et de la qualité du rayonnement définie par son taux de transmission est indispensable pour la bonne conduite de l'irradiation.

Mais, tandis que l'évaluation de la dose peut être effectuée actuellement

aisément avec un ionomètre convenablement construit, il n'en est plus de même pour l'évaluation pratique de la qualité du rayonnement. La mesure de la qualité du rayonnement n'est effectuée actuellement, avec une précision suffisante, qu'avant ou après l'irradiation; pendant la durée de l'irradiation on se contente d'une mesure indirecte déduite de la valeur approchée de la tension aux bornes de l'ampoule.

Le scléromètre de M. Villard, imaginé par son auteur il y a 20 ans, constituait en principe un excellent radioqualitomètre à lecture directe et continue. Mais des difficultés de construction ont empêché la diffusion de cet appareil. Considérant qu'actuellement seul un appareil basé sur une mesure d'absorption est susceptible de constituer un radioqualitomètre à lecture directe et continue et nous inspirant des principes de l'appareil de Villard, nous avons mis au point un qualitomètre dont voici, d'une façon succincte, la description : deux chambres d'ionisation contiguës ont leur armature commune reliée au pôle négatif d'une source à potentiel constant, les deux autres armatures étant reliées respectivement aux grilles extérieures de deux lampes bigrilles. Les variations du courant de plaque sont enregistrées par deux microampèremètres.

Chaque microampèremètre mesure l'intensité du courant d'ionisation dans la chambre à laquelle il est relié. Dans une des chambres d'ionisation l'absorption est négligeable, dans l'autre elle est importante grâce à l'interposition d'un écran de cuivre de omm, 5 d'épaisseur. Le rapport de deux courants d'ionisation constitue le taux de transmission du rayonnement utilisé. Pour mesurer directement le taux de transmission, nous avons utilisé le montage employé par M. Ferrié dans son fréquencemètre bien connu.

Le lieu géométrique du point de croisement des deux aiguilles est une courbe qui correspond précisément au taux de transmission cherché. Il suffit d'étalonner l'appareil en taux de transmission pour une épaisseur d'écran absorbant donnée, ou en coefficient d'absorption, pour lire à chaque instant sur la courbe de croisement la qualité du rayonnement utilisé.

Au lieu d'un appareil à double aiguille, nous avons utilisé également un logomètre Carpentier, mais dans ce cas on doit augmenter les dimensions des chambres d'ionisation, la sensibilité de l'appareil que nous avons utilisé étant de l'ordre du milliampère.

Une description complète de l'appareil paraîtra prochainement dans un autre Recueil. SPECTROSCOPIE. — Sur le spectre du 3° ordre de l'oxygène. Note (†) de M. C. Mihul, présentée par M. A. Cotton.

Dans deux Notes précédentes (2) j'ai donné la description de 4 multiplets de multiplicité r=5 et de 9 multiplets de multiplicité r=3 appartenant tous au spectre du 3° ordre de l'oxygène (O III). De nouvelles mesures m'ont permis de reconnaître dans ce spectre 5 multiplets nouveaux du système des triplets (r=3). En voici la description :

| 5                        |       | 2 -                                |                                   | 7                                                       |   |
|--------------------------|-------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------------|---|
| 3715,07<br>26909,79      | 73,81 | 3725,29 $26835,98$                 |                                   | ,                                                       |   |
| 0 9/19                   |       | 130,33                             |                                   |                                                         |   |
|                          |       | 4<br>3707,28<br>26966,31           | 48,84                             | 1<br>3714,01<br>26917,47                                | : |
|                          |       | ¢                                  |                                   | 82,20                                                   |   |
|                          |       |                                    |                                   | 3702,70<br>26999,67                                     | : |
| 3D'3                     |       | $^3\mathrm{D}_2^\prime$            | W.                                | ³ <b>D</b> ′₄                                           |   |
|                          |       | II. Multiplet                      | <sup>3</sup> D' — <sup>3</sup> D. |                                                         |   |
|                          |       | 0<br>2992,10<br>33411,63<br>136,19 | 48,94                             | 2996,49<br>33362,69                                     | : |
| 0 .                      |       | 2 .                                |                                   | 135,90                                                  |   |
| 2997,70 $33349,23$       | 73,79 | 3004,35 $33275,44$                 | 48,65                             | $\begin{array}{c} 0 \\ 3008,75 \\ 33226,79 \end{array}$ |   |
| 220,08                   |       |                                    |                                   |                                                         |   |
| 3<br>3017,62<br>33129,15 |       | [33053,37]*                        |                                   |                                                         | 3 |

<sup>(1)</sup> Séance du 28 mars 1927.

<sup>(2)</sup> C. Mihul, Comptes rendus, 183, 1926, p. 1035; 184, 1927, p. 89.

### III. Multiplet a 3 D - 3 D'.

|                                  |      | $\frac{1}{2549,60}$              | 49,0 | 3<br>2546,41<br>39259,2   | a°D₁               |
|----------------------------------|------|----------------------------------|------|---------------------------|--------------------|
| 2547,46<br>39243,1               | 73.7 | 106,6<br>3<br>2542,68<br>39316,8 | 48,9 | 106,5 $2539,52$ $39365,7$ | a 3 D <sub>2</sub> |
| 206,9<br>6<br>2534,09<br>39450,0 | 73,4 | 206,6<br>1<br>2529,39<br>39523,4 |      |                           | a 3D <sub>3</sub>  |
| $^{3}\mathbf{D}_{3}^{\prime}$    |      | $^{3}\mathrm{D}_{2}^{\prime}$    |      | *D' <sub>1</sub>          |                    |

### 1V. Multiplet $a^3 P' = {}^3D'$ .

| 4<br>2315,48<br>43174,4 | 73.5 | 1<br>2311,54<br>43247,9<br>108,6<br>3<br>2317,36<br>43139,3 | 49,6 | 1<br>2314,70<br>43188,9 | $a^3P_2'$                      |
|-------------------------|------|-------------------------------------------------------------|------|-------------------------|--------------------------------|
| *D';                    |      | *D' <sub>2</sub>                                            |      | 88,8  2319,47 43100,1   | α <sup>3</sup> P' <sub>0</sub> |

### V. Multiplet $a^3P'-a^3P$ .

| 2<br>2434,96<br>41 057.0 | 109,3 | 0<br>2441,40<br>40947,7<br>114,5 |      |                        | α 3 <b>P</b> 2                |
|--------------------------|-------|----------------------------------|------|------------------------|-------------------------------|
| [40943,16]*              |       | 1<br>2448,25<br>40833,2<br>61,5  | 88,3 | $^{3}453,55$ $40745,0$ | a <sup>3</sup> P <sub>1</sub> |
|                          |       | 2451,94<br>40771,7               |      | ,                      | $a^{\beta}\mathbf{P}_{0}$     |
| a3P'                     |       | - α <sup>3</sup> P'.             |      | $a^{3}P'_{a}$          |                               |

<sup>\*</sup> Masquée par une raie 2441,67 A (non classée) de l'oxygène II.

POLARIMÈTRIE. — La dispersion rotatoire, dans l'ultraviolet, de solutions aqueuses d'acide tartrique contenant de l'acide borique. Note (†) de M. R. Descamps, présentée par M. A. Cotton.

J'ai donné récemment (²) les résultats de la mesure de la dispersion rotatoire de trois solutions aqueuses d'acide tartrique contenant une quantité équimoléculaire ou un très léger excès d'acide borique : ces solutions présentaient des courbes de dispersion rotatoire du type complexe anomal (³).

A la suite de ces expériences j'ai mesuré dans le même intervalle de longueurs d'onde la dispersion rotatoire de solutions aqueuses contenant les acides tartrique et borique en proportions moléculaires très différentes; j'ai utilisé des poids décroissants d'acide tartrique et des poids sensiblement constants d'acide borique pur. L'acide tartrique utilisé présentait

$$[\alpha]_{5460,9}^{20^{\circ},0} = 14^{\circ},81$$

(10<sup>8</sup>, 36 dans 100<sup>cm<sup>8</sup></sup> de solution aqueuse à 20°, 0; l = 5<sup>dm</sup>, 271). Les mesures dans l'ultraviolet ont été réalisées avec le spectropolarimètre photographique qui a été construit par M. A. Cotton et par moi (4).

La composition des solutions étudiées et les résultats obtenus sont contenus dans le tableau ci-contre.

L'examen des pouvoirs rotatoires spécifiques de ces solutions, excepté ceux de la solution n° 7, montre que les courbes de dispersion rotatoire  $[\alpha]$ ,  $\lambda^2$  correspondantes n'appartiennent pas au type simple. Les courbes de dispersion des solutions n° 4 et 2 présentent une inflexion, un maximum, un changement de signe de la rotation; celles des solutions n° 3, 4, 5 et 6 montrent les deux premiers de ces caractères. Donc ces courbes de dispersion rotatoire appartiennent au type complexe anomal.

A mesure que la quantité d'acide tartrique décroît, les pouvoirs rotatoires spécifiques croissent et les maxima s'éloignent du spectre visible.

Le diagramme  $\frac{1}{\lceil \alpha \rceil}$ ,  $\lambda^2$  correspondant à la solution n° 7 est une droite dans

<sup>(1)</sup> Séance du 28 mars 1927.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 184, 1927, p. 453.

<sup>(3)</sup> T. M. LOWRY, Trans. Chem. Soc., vol. 107, 1915, p. 1195.

<sup>(4)</sup> Comptes rendus, 182, 1926, p. 22. — Revue d'Optique, 5, 1926, p. 481.

| . = =                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Ø 60 10                                | 192).                                                                                     | 877                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 7.<br>0,0804 gr.<br>0,0005 mol.<br>4,8470 gr.<br>0,0783 mol.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 70°79<br>80,23<br>125,06               | 390,79                                                                                    | hiques.<br>0,024<br>20,00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 0,0,0                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                        | .mb 099}.1: .qà                                                                           | l<br>grap,                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 6.<br>0,1612 gr.<br>0,0011 mol.<br>4,6459 gr.<br>0,0751 mol.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 55°31<br>62,37<br>103,57               | 26, 60<br>257, 09<br>277, 83<br>286, 12<br>286, 12<br>286, 12                             | ons photo,<br>0,023 ·<br>9,64                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 6,<br>6,<br>0,                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                        | , mb 006; , 1 ; , qè                                                                      | inati                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| 23°, 0 ± 0,1:<br>5.<br>0,0499 gr.<br>0,0033 mol.<br>4,6005 gr.<br>0,0743 mol.<br>23°, 0 ± 0,1.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 53°,13<br>59.96<br>97,91<br>(16,33     | 1(5,75<br>199,24<br>208,60<br>217,96<br>223,31<br>227,32<br>232,67<br>235,34<br>1/8,42    | .]; déterm<br>0,025<br>3,39                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| 53                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                        | ép.: 1,4960 dm.                                                                           | ne [a                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| 4. 3,0037 gr. 0,0200 mol. 4,6010 gr. 0,0743 mol.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 51°,41<br>58,11<br>95,44<br>112,83     | 1/1,56 1/2,91 197,17 210,97 214,75 220,09 222,54 220,54 220,54                            | e spécifiq<br>0,030<br>0,70                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| 3,6<br>0,0<br>4,6<br>0,0<br>0,0                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                        | .mb 0964, 1 : .q9                                                                         | atoir                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| 3. 3. 7,9270 gr. 0,0728 mol. 4,5458 gr. 0,0734 mol.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 50,40<br>57,01<br>93,72                | 156,65 / 188,97   189,88   201,03   205,81   207,64   211,96   211,51   193,06   97,96    | ouvoir rou<br>0,030<br>0,72                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| ntien; 7, 0, 4, 6, 0, eccifiq                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                        | .mb 1,55% : .q9 6931, dm.                                                                 | le le                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| 3. 4. 5. 5. 6±0,1:  gr. 19,8180 gr. 7,9270 gr. 3,0037 gr. 0,0499 gr. mol. 0,1321 mol. 0,0728 mol. 0,0200 mol. 0,0725 mol. 0,0725 mol. 0,0734 mol. 0,0743 mol. 0,0 | 46°56<br>52,60<br>85,72<br>Too,44      | 148,16<br>164,55<br>164,92<br>171,75<br>172,63<br>172,63<br>169,61<br>161,44<br>126,07    | on a et su<br>0,030 -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| 19,8<br>0,1<br>0,0<br>0,0                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                        | ép.: 0,1669 dm. ép.: 0,5541 dm.                                                           | "otati                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 1. ' 49, 4989 gr. 0,3299 mol. 4,5482 gr. 0,0735 mol.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 32,67<br>36,66<br>56,68<br>(4,46       | 78,79<br>73,54<br>73,36<br>63,37<br>55,07<br>(8,66<br>39,94<br>7,87<br>— 16,46<br>— 16,46 | les sur la 1<br>0,030<br>0,23                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 7 0 0                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | ''                                     | . o. 1669 dm. ep: : 0, 5541 di                                                            | ossib                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| soh<br>art<br>ori                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | \ 5460.9 \ 4358,6 \ 4046,9 \ 3650,3 \) | 3341,8 3132,0 3134,6 3135,6 3125,8 3021,7 2967,5 2987,5 2893,9 2804,0 2753,0 2652,2       | Erreurs moyennes possibles sur la rotation $\alpha$ et sur le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$ ; déterminations photographiques. $\alpha$ , 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,025 0,025 0,023 0,024 0,026 0,026 0,026 0,026 0,026 0,026 0,020 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 0,030 |
| No des : Acide t                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | . mreterm .<br>.estlesiv               | Déterminations photographiques.                                                           | Erreurs                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

toute l'étendue du spectre utilisé, mais les erreurs moyennes possibles, qui s'élèvent à 20 degrés spécifiques (pour une variation de la rotation de 0°,024 seulement), sont trop élevées pour qu'on puisse dire si la courbe de dispersion de cette solution appartient au type simple ou au type complexe.

Les diagrammes  $\frac{1}{\lceil \alpha \rceil}$ ,  $\lambda^2$  sont des droites (aux erreurs possibles près) entre 5780 et 4358 inclus pour la solution n° 1; entre 5780 et 4047 pour la solution n° 2; 5780 et 3650 pour la solution n° 3; 5780 et 3342 pour les solutions n° 4 et 5; 5780 et 2894 à 2804 pour la solution n° 6. Donc la réalisation de ces mesures seulement dans l'étendue du spectre visible aurait conduit à la conclusion fausse que ces courbes appartiennent au type simple.

L'allure anomale des courbes de dispersion rotatoire de ces solutions (n° 7 exceptée) peut s'expliquer en supposant que celles-ci contiennent au moins deux constituants optiquement actifs de rotations de signes contraires et de dispersions différentes (†).

RADIOACTIVITÉ. — Sur une relation entre le poids atomique des radioéléments isotopes et la vitesse des rayons a qu'ils émettent. Note de M. Georges Fournier, présentée par M. Jean Perrin.

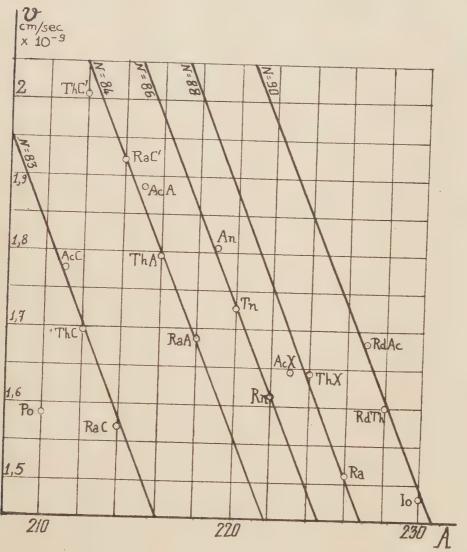
De nombreux auteurs se sont attachés à découvrir des relations entre les caractéristiques des rayons  $\alpha$  (parcours, vitesse, énergie) et celles des atomes qui les émettent (vie moyenne, numéro atomique). Ainsi d'après Geiger, pour tous les rayons  $\alpha$ , les parcours sont entre eux comme les cubes des vitesses et, dans chaque famille radioactive, le logarithme de ce parcours varie linéairement avec le logarithme de la vie moyenne de l'atome émetteur. D'après L. Myssowsky, pour la plupart des radioéléments rangés par familles, l'énergie des rayons  $\alpha$  varie linéairement avec le numéro atomique de l'émetteur.

Dans le but de mettre en évidence une relation nouvelle, nous avons tracé le diagramme ci-après en portant en abscisses les *poids atomiques* A des radioéléments et en ordonnées les valeurs de la vitesse des rayons  $\alpha$  qu'ils émettent. Ces valeurs, empruntées au travail de Geiger, ont été calculées d'après les parcours déterminés expérimentalement.

Nous voyons sur ce diagramme que presque tous les points se placent sur

<sup>(1)</sup> RENÉ LUCAS, Comptes rendus, 183, 1926, p. 29.

cinq droites parallèles dont chacune correspond à un numéro atomique N déterminé, c'est-à-dire à un groupe d'isotopes, à une case de la classification périodique. Si nous considérons ces droites comme établies sur les



points relatifs aux familles du radium et du thorium, dont les poids atomiques sont connus, nous sommes amené à donner au poids atomique inconnu de l'actinium la valeur 227 : les points relatifs à la famille de l'actinium viennent alors se placer, pour la plupart, sur les droites précédemment tracées.

Ce fait nous incite à admettre avec Piccard que la famille de l'actinium ne provient pas d'une bifurcation de la famille de l'uranium, mais bien probablement d'un ancêtre indépendant de poids atomique 239, isotope de l'uranium (actino-uran I de Piccard),

D'après le diagramme, exception faite pour le polonium (qui n'a pas d'homologue dans les autres familles), nous pouvons mettre la vitesse des rayons  $\alpha$  sous la forme  $v = v_0 - k A$  ( $v_0$  est un terme qui varie d'un groupe d'isotopes à l'autre; A est le poids atomique du radioélément émetteur, et k est une constante). Deux lois sont contenues dans cette expression :

r° La vitesse des rayons α émis par des radioéléments isotopes diminue proportionnellement à leur poids atomique. (Existence des droites du diagramme.)

2° Le coefficient de proportionnalité est le même pour les différents groupes d'isotopes. (Parallélisme des droites du diagramme.)

Nous présentons cette relation comme un résultat empirique, en insistant sur la forte présomption que donne le diagramme en faveur du poids atomique 227 pour l'actinium.

Nous avons encore trop peu de données sur le noyau des radioéléments pour tenter une explication de cette relation et de l'exception du polonium.

Si l'on suppose que la vitesse des rayons  $\alpha$  dépend principalement des forces exercées entre la particule  $\alpha$  et le noyau qu'elle vient de quitter, le sens des variations de cette vitesse nous paraît logique : il est en effet naturel qu'elle augmente avec le numéro atomique puisque les forces électrostatiques, répulsives et par conséquent accélératrices, augmentent avec la charge du noyau. Il est également naturel que la vitesse diminue lorsque le poids atomique augmente, puisque les forces gravifiques, attractives et par conséquent retardatrices, augmentent avec le poids du noyau. Dans cette hypothèse il faudrait d'ailleurs porter en abscisses du diagramme non plus le poids atomique du radioélément émetteur, mais celui de son descendant direct (par rayonnement  $\alpha$ ). De ce fait le diagramme est simplement décalé de quatre unités de poids atomique.

Mais il est au contraire possible que la vitesse des rayons  $\alpha$  soit en majeure partie déterminée par un phénomène intra-nucléaire qui échappe encore à notre investigation, les actions électrostatiques et gravifiques n'intervenant qu'en second lieu et peut-être d'une façon négligeable en ce qui concerne les forces gravifiques.

RADIOCHIMIE. — Détermination des énergies de réaction par la connaissance des lumières actives. Note (¹) de M. René Audubert, présentée par M. Jean Perrin.

La théorie radiochimique générale (Perrin-Lewis) conduit à la relation  $Q = h N(\nu' - \nu)$ , où Q représente l'énergie de la réaction,  $\nu$  et  $\nu'$  les fréquences qui produisent et renversent celle-ci, h la constante de Planck et N le nombre d'Avogadro.

Cette formule est difficile à vérifier dans la plupart des cas : les spectres des substances initiales et finales étant rarement assez simples pour donner avec exactitude les valeurs de  $\nu$  et  $\nu'$ . Une telle indétermination est levée pour des réactions où doit intervenir un mécanisme photo-électrique.

Considérons, en effet,  $A + B \rightarrow AB$ , et admettons que, sous l'action de la lumière, A perde un électron qui soit capté par B, suivant :

$$A + B + lumière \rightarrow A^+ + B^-$$

et que les deux ions ainsi formés s'unissent électrostatiquement en libérant un travail  $\mathfrak{T}_e$ . En appliquant l'équation d'Einstein à l'ionisation de A et de B, on a :  $h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + w$  et  $h\nu' = \frac{1}{2}mv^2 + w'$ , w et w' représentant les niveaux de l'électron échangé sur A et sur B; on suppose dans le cas le plus général  $\frac{1}{2}mv^2 \neq \frac{1}{2}mv'^2$ , car entre A et B des chocs ont pu intervenir qui n'ont pas été efficaces au point de vue chimique.

L'énergie de la réaction Q est égale au produit de N par la différence des énergies potentielles

$$Q = N(w' - w) = Nh(v' - v) - \frac{1}{2}m(v'^2 - v^2) + \mathcal{E}_e$$

pour des transformations ioniques  $\mathcal{E}_{\hat{e}} = 0$ . En outre, en considérant les fréquences seuils  $\nu_0$  et  $\nu_0'$  des deux processus photo-électriques, on a  $h\nu_0 = w$ ,  $h\nu_0' = w'$ . Donc  $Q = Nh(\nu_0' - \nu_0)$ . On retrouve la formule de Perrin-Lewis, mais plus vérifiable parce que établie pour les fréquences seuils.

J'ai essayé de vérifier, sous cette forme, la théorie radiochimique avec les sels de fer; sous l'action de la lumière les sels ferreux sont oxydés, tandis que les sels ferriques sont réduits; les mêmes radiations interviennent, mais

<sup>(1)</sup> Séance du 28 mars 1927.

avec des intensités différentes. La méthode chimique n'est pas assez sensible pour déterminer  $\nu_0$  et  $\nu_0'$ : il faut faire appel à une méthode électrométrique.

Lorsqu'on plonge deux électrodes de platine dans un électrolyte, si l'on éclaire l'une d'elles, une force électromotrice (f. e. m.) prend naissance, dont l'intensité et le signe sont liés à la différence de potentiel platine-liquide (¹). Ces effets, généralement instantanés et faibles (1 à 5.10<sup>-6</sup> volt), sont plus intenses (1 à 15.10<sup>-4</sup> volt) et s'établissent lentement dans les électrolytes présentant une sensibilité photochimique. Les expériences ont été réalisées en condensant sur l'électrode le rayonnement d'une lampe tungstène-azote 2000 bougies filtré par 15<sup>cm</sup> d'eau pour diminuer l'effet thermique; en outre, celui-ci était calculé à partir du pouvoir thermo-électrique de la cellule et de l'élévation de température de la lame mesurée soit en remplaçant cette dernière par un thermomètre, soit en lui soudant un couple fer-constantan (les deux méthodes donnaient du reste sensi-blement les mèmes résultats).

La f. e. m. croît avec le temps et tend vers un équilibre plus rapidement atteint avec les sels ferreux qu'avec les sels ferriques. Elle dépend du pH; l'effet propre aux ions fer a été obtenu en soustrayant de la f. e. m. observée celle que l'on obtenait avec une solution acide de pH identique. Cette correction est particulièrement importante pour les sels ferreux qui donnent des effets plus faibles que les sels ferriques. Dans ces conditions, on obtient toujours un effet négatif avec les premiers et positif avec les seconds.

A intensité de rayonnement égale, la f. e. m. croît avec la fréquence. L'action de la lumière a été étudiée pour des radiations rouges et des radiations bleues dont les fréquences moyennes étaient respectivement de  $4,4.10^{14}$  et  $6,5.10^{44}$ . Les seuils ont été obtenus par extrapolation de la variation de la f. e. m. avec v. Les expériences montrent que, quelle que soit la concentration, les sels ferreux (chlorure, sulfate, sel de Mohr) ont même fréquence seuil  $\nu_0 = 3,5.10^{14}$ ; tandis que les sels ferriques (chlorure, sulfate, alun) ont comme seuil  $\nu_0' = 2,0.10^{14}$ .

L'existence d'un effet toujours positif avec les sels ferriques, toujours négatif avec les sels ferreux, la diminution de celui-ci par abaissement du pH conduisent à admettre que la lumière intervient suivant le schéma :

$$2 \text{Fe}^{++} + 2 \text{H}^{+} + 2 h \nu \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{+++} + \text{H}^{2} + 2 h \nu.$$

Les fréquences seuils donnent pour cette réaction Q = -30000 cal.

<sup>(1)</sup> René Audubert, Comptes rendus, 177, 1923, p. 818 et 1110.

Ce résultat peut être contrôlé par des mesures d'affinités. Il suffit de constituer la pile : Pt/sol. acide/KCl saturé/sel ferreux/Pt, dans laquelle l'électrode au contact de Fe<sup>++</sup>, est bien négative. La chaleur réaction se calcule à partir de l'équation de Helmholtz :

$$E = T \frac{dE}{dT} = \frac{Q}{2 \times 23000}.$$

En déterminant la variation de E avec la température pour une pile  $SO^4H^2$ , o, i N,  $SO^4Fe$  o, 9 N, on trouve :  $\frac{dE}{dT} = +2.85 \times 10^{-3}$  volt, ce qui donne, à 15°, pour E = 0.174 volt,  $Q = -29700^{cal}$ , nombre très concordant avec le précédent.

L'oxydation considérée comme un changement de valence serait endothermique. Or les transformations des sels ferreux en ferriques au point de vue chimique s'effectuent en présence d'oxygène, d'où formation d'eau; il faut donc ajouter 69000<sup>cal</sup> au nombre précédent, on trouve + 39400<sup>cal</sup>, résultat très voisin des données thermochimiques qui indiquent + 39600<sup>cal</sup> pour les sulfates et + 43600<sup>cal</sup> pour les chlorures.

En résumé, la théorie radiochimique se vérifie avec les sels de fer quand on considère les fréquences seuils  $\nu_0$  et  $\nu_0'$ ; elle montre que le processus  $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$  est endothermique.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur la réduction des minerais oxydes. Note de M. B. Bogitch, présentée par M. Henry Le Chatelier.

J'étudie ici la réduction de certains minerais oxydés pauvres, tels que ceux du cuivre, du nickel, du cobalt dont la fusion s'opère très rapidement et à des températures ne dépassant pas 1600°.

Dans le tableau ci-dessous, on trouvera la composition centésimale de quelques-uns des minerais étudiés :

|              | Cu.  | Ni.  | Fe.   | 0.    | Si O². | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . | Ca O. | MgO.  | H <sup>2</sup> O. | Non<br>dosés. |
|--------------|------|------|-------|-------|--------|----------------------------------|-------|-------|-------------------|---------------|
| Winerai I    | 0,02 | 6,90 | 11,70 | 6,75. | 48,60  | 5,58                             | 0,64  | 17,21 |                   | 2,60          |
| Minerai II   | 5,00 | 0,11 | 26,20 | 12,50 | 28,80  | 15,72                            | 1,13  | 2,47  | 6,06              | 2,01          |
| Minerai III. |      | 5,30 | 56,4  | 16,26 | 14,16  | 3,41                             | 1,33  | 0,69  |                   | 2,45          |

Action du carbone. — On admet généralement que la réduction du minerai dans les fours industriels s'effectue par CO avant la fusion et par

du carbone fixe après la fusion. Mais pour que le carbone solide puisse agir, il faut qu'il soit soluble dans le minerai fondu ou tout au moins qu'il puisse rester assez longtemps en contact intime avec le minerai après sa fusion. En fait, en ce qui concerne les minerais en question, ces deux conditions ne se réalisent qu'exceptionnellement.

En fondant à 1600° dans des creusets en plombagine, en présence de grains de coke débarrassés des poussières fines, les divers laitiers (silicates et silico-aluminates de chaux) j'ai trouvé des teneurs en carbone variant de 0,09 à 0,15 pour 100. La solubilité du carbone est donc infime.

D'autre part, le minerai aussitôt fondu se sépare du réducteur, même si celui-ci était mélangé intimement en poudre impalpable au minerai broyé.

Cela explique pourquoi dans un four électrique, par exemple, il est très difficile de parfaire la réduction d'un minerai qui n'aurait pas été suffisamment réduit au moment de la fusion. On pourrait doubler et tripler la proportion du coke sans améliorer sensiblement la réduction.

La solubilité du carbone dans les laitiers semble cependant augmenter avec la température. Le fait est d'ailleurs certain pour les silicates de chaux dans lesquels dès 1600°, j'ai constaté la formation de petites quantités de carbure de calcium. Dans ce cas, il est possible que dans le traitement des oxydes réfractaires (MnO, Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup> etc.) opéré vers 1800-2000° le carbure dissous dans le laitier serve de véhicule au carbone nécessaire à la réduction, même après la séparation du réducteur d'avec le minerai fondu.

Action des bases. — Il est d'usage d'ajouter une base (chaux ou calcaire) dans le minerai, afin de libérer les oxydes combinés à la silice et de permettre ainsi leur réduction. On doit remarquer cependant que le métal, produit de la réaction, n'étant pas soluble dans la scorie, quelle que soit son acidité, le degré de réduction ne peut dépendre que de la proportion du réducteur employé.

Dans les expériences ci-après, j'ai fondu des mélanges intimes de minerai II avec 6 pour 100 de coke en poudre, avec ou sans addition de 10 et 40 pour 100 de chaux. En faisant varier les durées de chauffage j'ai obtenu les proportions suivantes de métaux réduits:

|              |                               | Proportions des métaux réduits pour 100 de métaux contenus. |         |                                  |  |  |
|--------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------|----------------------------------|--|--|
|              | Durée de chauffe              | 30 min.                                                     | 1h,30m. | 2 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup> . |  |  |
| Minerai avec | 6 pour 100 de coke sans chaux | 14,8                                                        | 40,2    | 53,1                             |  |  |
| » .          | 10 pour 100 de chaux          | 19,1                                                        | 48,9    | 53,3                             |  |  |
| 'n           | 40 pour 100 de chaux          | 38, r                                                       | 53,0    | 53,2                             |  |  |

On voit que l'addition d'une base ne fait qu'augmenter la vitesse de réduction quand la fusion est trop rapide. Par contre, l'effet est peu sensible quand la fusion est suffisamment lente.

Dans une autre série d'expériences (minerai fondu en 20 minutes, avec 6 pour 100 de coke) j'ai fait varier les proportions de chaux. Voici les proportions des métaux obtenus :

Proportions de chaux pour 100

La quantité de métal augmente donc tout d'abord avec celle de la chaux, atteint un maximum puis diminue. En étudiant l'action des diverses bases sur les minerais, j'ai toujours trouvé des courbes de même allure. Je n'ai constaté aucune correspondance entre le nombre des molécules de la base employée et celui des molécules du métal réduit.

La diminution du rendement en métal, observable à partir d'une certaine proportion de base, provient surtout de la diminution de fluidité du minerai fondu.

De ces recherches, j'ai tiré une méthode expérimentale pour la détermination de la composition du lit de fusion d'un minerai, se résumant ainsi : dans une série d'expériences de fusions lentes, je détermine la proportion de réducteur nécessaire pour réaliser le degré de réduction voulu. Dans une seconde série de fusions rapides, je détermine la proportion de fondant donnant le maximum de métal réduit et correspondant au maximum de fluidité de la scorie à la température moyenne du four.

En procédant ainsi, j'obtiens des résultats plus certains que par la méthode classique du calcul de l'oxygène des bases et des acides contenus dans le minerai à traiter.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la transformation des phénols en hydrocarbures, en présence de catalyseurs et d'hydrogène sous pression. Note de MM. André Kling et Daniel Florentin, présentée par M. Charles Moureu.

Nous avons précédemment signalé (¹) que l'intervention des agents catalytiques déshydratants permettait généralement d'abaisser le seuil de tem-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 182, 1926, p. 526.

pérature d'hydrogénation des composés hydroxylés, qui pouvaient être ainsi transformés en hydrocarbures saturés, à la condition d'opérer en présence

d'hydrogène sous pression élevée.

La transformation des phénols en hydrocarbures constitue, comme l'on sait, un problème d'un grand intérêt pratique, lequel, bien qu'ayant fait l'objet de recherches fort intéressantes, en particulier de Fr. Fischer, de G. Stadnikoff, etc., n'a pas reçu jusqu'ici une solution pleinement satisfaisante; c'est ainsi, par exemple, que le procédé d'hydrogénation de Bergius n'a nullement permis de réaliser cette transformation (†).

Or, nous avons constaté que tous les composés hydroxylés aromatiques et cyclohexaniques, chauffés en présence d'hydrogène sous pression et d'un catalyseur déshydratant, tel que l'alumine, l'argile, la thorine, la silice, etc., fournissaient, lavec de très bons rendements, des hydrocarbures saturés, alors qu'en l'absence d'hydrogène sous pression, on obtenait, comme l'ont montré Sabatier et Mailhe (²), les oxydes phénoliques, ainsi que les oxydes diphényléniques et, dans le cas du cyclohexanol, le cyclohexène.

C'est ainsi que le phénol ordinaire ( $C^6H^5$ .OH), chauffé en présence de 5 pour 100 d'alumine et d'hydrogène sous pression (70 à 80 kg-cm²), présente un seuil de température de réaction voisin de 460°; à 480° la réaction devient assez rapide, car en 4 heures plus de 40 pour 100 du phénol sont transformés en hydrocarbures légers ( $D_{15} = 0.874$ ) sans formation sensible d'oxyde de phényle; les hydrocarbures fractionnés ont fourni les fractions suivantes:

P. E.... 70-79° 13 pour 100 
$$D_{18} = 0.855$$
  $N_{D^{15}} = 1.4818$  P. E.... 79-83° 72 pour 100  $D_{18} = 0.875$   $N_{D^{15}} = 1.4940$ 

La fraction 79-83° possède les caractères du benzène ; la fraction de tête renferme une petite quantité de carbures aliphatiques.

Le mélange industriel des trois crésols se comporte à peu près de la même façon que le phénol et fournit également, après 4 heures à 480°, en présence de 5 pour 100 d'alumine, plus de 35 pour 100 d'hydrocarbures légers (ce qui représente une transformation de 40 pour 100 des crésols) distillant en majeure partie entre 85° et 115°: D<sub>15</sub> = 0,863; N<sub>D1</sub> = 1,4894. Bien que nous n'ayons pas opéré jusqu'ici sur les crésols purs, ce qui nous empêche d'être

(2) Comptes rendus, 151, 1910, p. 492

<sup>(1)</sup> F. FISCHER et TROPSCH, Brenn. Chem., 7, 1926, p. 2.

absolument affirmatifs sur ce fait, il semble que le groupement méthylé soit respecté et qu'on obtienne, en partant des crésols, surtout du toluène.

De même le cyclohexanol est transformé en 2 heures vers 460°-470° presque quantitativement, en hydrocarbures légers, qui, fractionnés, nous ont fourni :

Ces liquides sont insolubles dans l'acide sulfurique; les deux dernières fractions possèdent un indice d'iode très faible (voisin de 10; méthode de Hanus). Ces hydrocarbures ne renferment donc pas de cyclohexènes, mais sont constitués par des mélanges aliphatiques. Nous rappellerons que Ipatiew (¹), en traitant le cyclohexanol en présence d'hydrogène sous une pression initiale de 40 kg-cm² et d'alumine très active, avait obtenu exclusivement du tétrahydrobenzène (P. E. : 82°-84°, D<sub>20</sub> = 0,802).

Les résultats obtenus sont conditionnés d'ailleurs à la fois par l'activité du catalyseur, la température et la pression de l'hydrogène. Pour obtenir des carbures saturés, il est nécssaire d'opérer avec un catalyseur d'activité moyenne et sous une pression d'hydrogène suffisante.

Il résulte de l'examen des fractionnements obtenus que, lors de la déshydratation, il se produit une ouverture partielle des chaînes cycliques, plus spécialement dans le cas du cyclohexanol. Ces résultats sont confirmés par la présence, dans les gaz de la réaction, d'hydrocarbures aliphatiques légers.

Les produits complexes industriels (huile phénolique, goudrons de basse température, etc.) fournissent des résultats analogues.

<sup>(1)</sup> Ber. D. chem. Ges., 43, 1910, p. 3385.

CHIMIE ORGANIQUE. — Le chlorure de parabromobenzyle et la réaction de Grignard. Note (¹) de M. Raynond Qublet, présentée par M. Ch. Moureu.

Lorsque, sur un dérivé dihalogéné d'un carbure aromatique, on fait agir le magnésium en présence d'éther anhydre, il se forme en général un complexe monomagnésien. C'est ainsi que le paradibromobenzène donne lieu à la réaction suivante :

$$C^{6}H^{4} \left\langle \begin{matrix} Br & (1) \\ Br & (4) \end{matrix} \right. + Mg = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{matrix} MgBr & (1) \\ Br & (4) \end{matrix} \right. + (2).$$

Il en est de même avec le métadibromoxylène (3), le dibromonaphtalène 1.4 et le chlorobromouaphtalène 1.4 (4) qui donnent des monomagnésiens à l'un des atomes de brome. Dans le cas des dérivés iodés, la réaction va plus loin et M. V. Thomas (5), partant du paradiiodobenzène, a obtenu le dimagnésien correspondant.

Ces phénomènes n'ayant pas été étudiés pour des molécules dans lesquelles l'un des halogènes est fixé sur une chaîne latérale, il était intéressant d'observer comment se comporterait le chlorure de parabromobenzyle lorsqu'on le plaçait dans les conditions de la réaction de Grignard.

Des travaux que j'ai effectués dans ce but, il résulte que le chlorure de benzyle parabromé, comme le dibromobenzène, donne un dérivé monomagnésien. L'atome de chlore du groupe CH<sup>2</sup>Cl, plus actif que l'atome de brome fixé sur le noyau, entre seul en jeu pour donner la réaction principale

$$C^{6}H^{4} \left\langle \begin{array}{c} CH^{2}Cl & (1) \\ Br & (4) \end{array} \right. + Mg = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{array}{c} CH^{2}MgCl & (1) \\ Br & (4) \end{array} \right.$$

<sup>(1)</sup> Séance du 21 mars 1927.

<sup>(2)</sup> Bodroux, Comptes rendus, 136, 1903, p. 1138, et Bull. Soc. chim., 31, 1904, p. 33. — Ahrens et Stapher, Ber., 38, 1905, p. 1296 à 3159. — Zelinsky et Gutt, Ber., 40, 1907, p. 3049. — Grignard et Vignon, Comptes rendus, 144, 1907, p. 1358. — Fink, Journ. Chem. Soc., 123, 1923, p. 3418. — Votocek et Kohler, Ber., 47, 1914, p. 1219.

<sup>(3)</sup> Iotsitch, Journ. Soc. Phys.-Chim. R., 36, 1904, p. 8.

<sup>(4)</sup> Bodroux, loc. cit.

<sup>(5)</sup> V. Thomas, Comptes rendus, 181, 1925, p. 218.

à côté de la réaction secondaire habituelle

(2) 
$${}_{2}C^{6}H^{4} \stackrel{CH^{2}Cl}{\underset{Br}{(4)}} + Mg$$
  
= (4)  $Br - C^{6}H^{4} - CH^{2} - CH^{2} - C^{6}H^{4} - Br(4') + MgCl^{2}$ .

La réaction est vive, et si l'on opère sans précautions, la transformation se produit presque uniquement suivant l'équation (2).

Il importe, en particulier, de refroidir extérieurement par un courant d'eau le ballon dans lequel on opère et d'agiter mécaniquement. Dans ces conditions, on obtient un complexe de couleur verdâtre, peu soluble dans l'éther, tout à fait comparable au chlorure de benzylmagnésium. Il se dissout environ 20<sup>g</sup> de magnésium dans une molécule de chlorure, et le dosage effectué par la méthode de Job et Reich (¹) indique un rendement de 60 pour 100 en dérivé magnésien.

Après décomposition par l'eau et dissolution de la magnésie par addition d'acide sulfurique, on constate que la solution aqueuse ne contient que des traces de bromure. De la solution éthérée, on isole par distillation du parabromotoluène et un corps solide bouillant à 197-198° sous 10<sup>mm</sup>, cristallisant dans l'alcool en prismes fusibles à 114°: c'est le p.p'-dibromodiphényléthane, identique au produit obtenu par l'action du zinc sur le bromure de parabromobenzyle (²).

En condensant le dérivé magnésien du chlorure de parabromobenzyle avec le bromure d'allyle, j'ai obtenu, avec un rendement de 35 pour 100, le parabromo- $\Delta_3$ -buténylbenzène

$$C^6H^4$$
 $CH^2$ 
 $-CH^2$ 
 $-CH^2$ 
 $-CH^2$ 
 $(4)$ 

liquide à odeur forte, présentant les constantes suivantes :

$$\begin{split} & \dot{E}b_{_{12mm}} \!=\! 106^{\circ}; & D_{_{4}}^{11^{\circ}} \!=\! 1,259; & N_{_{D}}^{11^{\circ}} \!=\! 1,554; \\ & R.\,M.\,\, calcul\'{e}e = 5\dot{2}\,,07; & \frac{N^{2}-1}{N^{2}+2}\,\frac{M}{D} = 53\,,71. \end{split}$$

Traité par le brome, ce carbure éthylénique m'a donné le dérivé tribromé

$$C^6H^4 \begin{array}{c} CH^2-CH^2-CHBr-CH^2Br & \text{(1)} \\ Br & \text{(4)} \end{array}$$

<sup>(1)</sup> JoB et REICH, Bull. Soc. chim., 33, 1923, p. 1416.

<sup>(2)</sup> ERRERA, Gaz. chim. it., 18, 1888, p. 237.

liquide visqueux,

Éb<sub>12mm</sub> = 190-191°; 
$$D_4^{9^*} = 1,859$$
;  $N_D^{9^*} = 1,610$ ;  
R. M. calculée = 68,06;  $\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \frac{M}{D} = 69,19$ .

Enfin, en le soumettant à l'action de l'acide perbenzoïque, en solution chloroformique, j'ai isolé l'oxyde d'éthylène correspondant

liquide à odeur agréable, bouillant à 142° sous 10mm.

Le chlorure de parabromobenzyle étant facile à obtenir par action de l'acide chlorhydrique sur un mélange de bromobenzène et de trioxyméthylène, en présence de chlorure stannique, son magnésien permettra d'effectuer la synthèse d'un grand nombre de dérivés parabromés du benzène.

CHIMIE ANALYTIQUE. — Microdosage du carbone. Applications. Note de M. Maurice Nicloux, présentée par M. A. Desgrez.

Les microméthodes d'analyse élémentaire dues à Pregl (¹), qu'il s'agisse du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, des halogènes, du soufre, etc., forment un tout si homogène et la précision dont elles sont susceptibles est si grande, que les modifications proposées jusqu'ici portent sur des détails et sont d'un intérêt secondaire; ces méthodes, par ailleurs, ont fait largement leurs preuves.

Aussi le but de cette Note est-il tout autre : j'ai cherché une méthode micro-analytique, simple, rapide, suffisamment exacte qui permette le dosage du carbone, non seulement sur la substance carbonée elle-même, mais sur sa dissolution aqueuse, ce qui ne peut être réalisé par une micro-combustion d'après Pregl. Ainsi, vis-à-vis de celle-ci, elle est d'une application plus générale et, en outre, par la substitution, dans certains cas, de la mesure d'un volume à une pesée, elle évite l'emploi de la microbalance.

<sup>(1)</sup> F. Pregl, La micro-analyse organique quantitative, traduction de G Welter, Préface de Maurice Nicloux. 1 vol. in-8°, 223 pages, 47 figures; 1923 (Paris, Les Presses Universitaires, éditeur).

Méthode (1). — C'est à l'attaque sulfochromique que j'ai eu recours. Elle est faite en présence du chromate d'argent dont Simon a montré récemment toute l'importance comme agent catalyseur d'oxydation.

Appareil. — Il repose sur un principe nouveau qui consiste à provoquer dans une partie déterminée d'un appareil clos où règne le vide, le dégagement d'un gaz et à laisser celui-ci s'absorber spontanément dans une autre partie de l'appareil où se trouve un réactif approprié.

Dans le cas qui nous occupe, un simple tube à essai de dimension très réduite, en pyrex, contient la substance à analyser additionnée de bichromate de potasse, de chromate d'argent et de sulfate de soude; il pourra recevoir au moment voulu l'acide sulfurique. Ce tube est surmonté d'une petite boule de forme spéciale qui contient la potasse destinée à l'absorption de CO<sup>2</sup>.

Analyse. — L'attaque sulfochromique est faite à chaud; une fois terminée, l'acide carbonique formé est finalement dosé par alcalimétrie : précipitation de la solution alcaline par Ba Cl², lavage du précipité par décantation et centrifugation, reprise par

excès de HCl  $\frac{N}{20}$ , et titrage en retour par KOH  $\frac{N}{20}$  dont  $0^{\rm cm^3}$ , or produit le virage très net de l'indicateur (rouge de méthyle). Chaque centimètre cube d'acide chlorhydrique consommé représente  $0^{\rm mg}$ , 3 de carbone. L'erreur absolue ne dépasse pas  $0^{\rm mg}$ , 003 (2).

Il est préférable d'opérer sur des quantités de carbone de l'ordre de 2<sup>mg</sup> à 2<sup>mg</sup>,5, 3<sup>mg</sup> au maximum. L'ensemble de l'opération demande 30 à 40 minutes.

Résultats. — Les deux tableaux suivants résument nos expériences.

I. Substances en solution aqueuse ou légèrement alcaline.

(Les dissolutions des substances marquées d'un astérisque renfermaient en outre 3<sup>mg</sup> de NaCl et 1<sup>mg</sup> de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.)

| Substance.                                                                            | Poids. | C théorique. |             |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------|-------------|
| Formiate de soude HCO <sup>2</sup> Na                                                 | 15,000 | 2,65         | 2,69        |
| Acétate de soude (3 aq.) CH <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> Na, 3H <sup>2</sup> O.       | 15,000 | 2,65         | 2,65        |
| Oxalate de potasse (1 aq.) C2O4K2, H2O                                                | 16,660 | 2,18         | 2,21        |
| Ac. oxalique (2 aq.) C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> H <sup>2</sup> , 2H <sup>2</sup> O | 11,340 | 2,16         | 2,20        |
| Saccharose C12 H22 O11                                                                | 6,000  | <b>2</b> ,53 | 2,55        |
| Hémine C34 H33 N4 O4 Fe Cl                                                            | 3,860  | 2,41         | 2,37        |
| *Urée CO(NH <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>                                               | 12,000 | 2,4          | 2,39        |
| *Ac. urique C <sup>5</sup> H <sup>4</sup> N <sup>4</sup> O <sup>3</sup>               | 7,000  | 2,54         | $_{2},_{5}$ |
| *Ac. hippurique C9 H9 NO3                                                             | 5,343  | 3, 23        | 3,24        |
| *Créatinine C* H7 N3 O                                                                | 4,730  | 2,02         | 2,07        |
| *Ac. aspartique C <sup>4</sup> H <sup>7</sup> NO <sup>4</sup>                         | 7,320  | 2,64         | 2,71        |
| *Glucose C6 H12 O6                                                                    | 5,000  | 2,00         | 2,04        |

<sup>(1)</sup> Tous les détails seront publiés dans d'autres Recueils.

<sup>(2)</sup> Les réactifs mis en œuvre, la manipulation à l'air apportent un peu de carbone dont on détermine la quantité une fois pour toutes par une expérience à blanc.

| II. | Substane | es pesées | à | l'état | sec. |
|-----|----------|-----------|---|--------|------|
|-----|----------|-----------|---|--------|------|

| *** 500000000 p 00000 00 1 10000                                                                          |        | C théo- |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|---------|------------|
| Substance.                                                                                                | Poids. | rique.  | C trouve.  |
|                                                                                                           | mg     | mg      | mg         |
| Carbazol (C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> NH                                                 | 2,000  | 1,72    | 1,71       |
| Naphtalène-α-monosulfonate de sodium C <sup>10</sup> H <sup>7</sup> SO <sup>3</sup> Na, H <sup>2</sup> O. | 4,100  | 1,98    | 1,98       |
| Acide β-méthylindène-α-carbonique C <sup>11</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup>                          | 3,360  | 2,55    | 2,56       |
| Phénylacridine C <sup>19</sup> H <sup>13</sup> N                                                          | 2,807  | 2,51    | $^{2},505$ |
| Acétylbenzhydrylamine (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> CHNHCOCH <sup>3</sup>                 | 2,550  | 2,02    | 1,97       |
| Rubrène C43 H28                                                                                           | 2,660  | 2,52    | 2,45       |
| Cholestérol C27 H46 O                                                                                     | 2,745  | 2,3o    | 2,27       |

Ces résultats sont satisfaisants dans leur ensemble. L'erreur relative peut atteindre mais ne dépasse généralement pas 2 pour 100.

Un seul corps a résisté jusqu'ici à une oxydation complète, c'est l'acide quinoléine sulfonique C<sup>9</sup>H<sup>6</sup>NSO<sup>3</sup>H; en opérant sur 6 et 3<sup>mg</sup>, j'ai retrouvé 89,6 et 96,6 pour 100 de la quantité CO<sup>2</sup> théorique.

Applications. — Il en est deux qui intéressent particulièrement le biochimiste et qu'il me faut mentionner : 1° l'identification d'une substance azotée et carbonée en solution aqueuse par détermination du rapport  $\frac{C}{N}$ ; un micro-Kjeldahl d'une part, un microcarbone suivant la méthode qui vient d'être décrite d'autre part, le permettront aisément; 2° la détermination du carbone total urinaire dont l'intérêt physiologique et pathologique est évident.

GÉOLOGIE. — Sur les bésimaudites du Prarion (Haute-Savoie). Note de MM. Paul Corbin et Nicolas Oulianoff, présentée par M. Émile Haug.

A. Michel Lévy, dans son étude sur la région du Prarion-Pormenaz (¹), a introduit un terme, qu'il a emprunté à Zaccagna, pour désigner certains faciès qui, d'après lui, caractérisent le Trias inférieur. Ce sont les bésimaudites qui, dans le Lexique pétrographique (²), sont définies dans les termes suivants : « Roche séricitique, gneissoïde, du mont Besimauda, résultant du métamorphisme de diverses roches, d'âge permien inférieur, notamment

<sup>(1)</sup> A. MICHEL LEVY, Note sur la prolongation vers le sud de la chaîne des Aiguilles Rouges (Bull. Carte géol. de la France, 3, xxvII, 1892, p. 393-429).

<sup>(2)</sup> VIIIe Congrès géologique international, 1900 : Compte rendu, p. 1041.

des porphyres quartzifères, d'après Franchi. » A. Michel Lévy, dans le travail cité, précise ainsi ce terme : « Le faciès bésimaudite est surtout composé de débris de schistes chloriteux et de micaschistes » (p. 30), « des quartzites blanc verdâtre, des schistes vert pâle, satinés, et des arkoses chloriteuses feldspathiques » (p. 13).

On voit que comme terme pétrographique, celui de bésimaudite n'est pas très heureux. Des roches extrêmement hétérogènes peuvent passer pour des bésimaudites et la confusion devient quelquefois particulièrement fâcheuse. Rappelons ici le massif granitique dans la vallée de l'Arve (¹). Cette roche éruptive a été prise pour une bésimaudite par Michel Lévy et considérée comme stratigraphiquement supérieure au Carbonifère. Cette erreur a été rectifiée en 1902.

Mais la bésimaudite du Prarion même continue à donner lieu à des confusions. En 1925, a paru un travail d'Ed. Paréjas sur la tectonique du Mont Joly (²). Nous n'entrerons pas ici dans la discussion de ses résultats, dont les plus importants ont été du reste rectifiés par l'auteur lui-même (³), à la suite d'une excursion faite en commun. Cependant, dans ce travail, Ed. Paréjas se base, en partie, sur la conception tectonique relative au Prarion développée par Michel Lévy et, plus précisément, sur l'existence d'un synclinal triasique (faciès bésimaudite) pincé entre deux masses de Carbonifère.

D'après Michel Lévy, la crête principale du Prarion est taillée dans cette bésimaudite. Ed. Paréjas a adopté telle quelle cette interprétation. Mais une étude plus attentive sur le terrain, ainsi que l'examen des coupes minces, montrent que la roche formant la crête du Prarion est nettement inférieure au Carbonifère (stratigraphiquement déterminable) et constitue ici le noyau d'un anticlinal hercynien aigu.

Pétrographiquement, la masse principale de cette roche doit être classée parmi les gneiss plagioclasiques à grains de grosseur variable, mais pour la plupart à grain fin, voire très fin. Les minéraux constitutifs de ce gneis sont : un plagioclase de la série albite-oligoclase; le quartz; la muscovite ou, plus souvent, la sérécite; la chlorite;

<sup>(1)</sup> E. HAUG, M. LUGEON et P. CORBIN, Sur la découverte d'un nouveau massif granitique dans la vallée de l'Arve, entre Servoz et les Houches (Comptes rendus, 135, 1902, p. 1379).

<sup>(2)</sup> Ed. Parejas, La tectonique du Mont Joly (Haute-Savoie) (Eclogae geol. Helvet., 19, 1925, p. 420).

<sup>(3)</sup> Ed. Paréjas, Nouvelles observations sur le soubassement du Mont Joly (Haute-Savoie) (Eclogae geol. Helvet., 20, 1927, p. 331).

l'épidote, en proportion quelquefois considérable; et comme éléments accessoires : la zoïsite, le grenat, la pyrite. Il y a des zones, dans lesquelles, à ces éléments, vient s'ajouter encore la calcite, dont la proportion peut devenir très importante. Sur le versant occidental se trouve aussi une zone, dans laquelle le gneiss s'enrichit graduellement en amphibole, pour passer définitivement à l'amphibolite. En outre, tout ce complexe est pénétré de filons de roches acides (aplite et pegmatite) et, partiellement, de lamprophyres.

Ainsi cette roche, dans son ensemble, ne présente même pas le faciès bésimaudite.

Quant au Trias de cette région (crête et versant occidental du Prarion), il est, dans sa partie inférieure, représenté par des quartzites ou des grès plus ou moins grossiers; dans les cas où le Trias est parfaitement autochtone, il repose parfois sur un coussinet d'arkose chloriteuse. Nous avons déja décrit (¹) l'allure générale des couches du Trias de cette contrée, leur position presque horizontale et nettement discordante sur les roches sousjacentes.

En résumé, il faut bannir définitivement du massif du Prarion les bésimaudites, comme cela a été déjà fait pour la vallée de l'Arve (²) et remettre les roches désignées jusqu'à présent sous ce nom à leur vraie place; parmi les schistes cristallins inférieurs au Carbonifère.

BOTANIQUE. — Mutations expérimentales et mécanisme des mutations spontanées. Note de M<sup>ne</sup> Rémy, présentée par M. L. Mangin.

La culture, les soins, les conditions extérieures de lumière et de chaleur les plus favorables au développement et à la différenciation des végétaux ne provoquent chez les plantes stables aucune vraie transformation héréditaire. Cette surnutrition produit surtout un état luxuriant des plantes soumises à l'expérience; elle peut, en outre, déterminer une accentuation parfois héréditaire de certains de leurs caractères (couleur des fleurs plus vive, celle des graines plus foncée, épaisseur plus grande d'un tissu, etc.). Mais aucun organe ou caractère morphologique stable qui n'est pas déjà représenté chez les plantes considérées n'apparaît, ou du moins, s'il en apparaît un, celui-ci ne constitue qu'une fluctuation non définitivement héréditaire.

<sup>(1)</sup> P. Corbin et N. Oulianoff, Sur le mésozoïque du Prarion (Comptes rendus, 176, 1923, p. 1171).

<sup>(2)</sup> Loc. cit.

Cependant, si l'on ne parvient pas à modifier définitivement les plantes stables par les procédés ci-dessus décrits, il est, par contre, assez facile de transformer les embryons de leurs graines en soumettant directement ou indirectement leurs organes reproducteurs à des conditions défavorables de développement.

On constate que la modification des embryons et des plantes qui en naissent n'est pas globale, mais qu'elle porte sur un ou quelques caractères, comme si ces derniers étaient indépendants, les autres caractères restant complètement inchangés.

Les conditions affaiblissantes ou défavorables déterminent l'apparition de caractères morphologiques héréditaires nouveaux qui, en réalité, correspondent à des caractères variétaux anciens affaiblis ou avortés et mis en latence (disparition du pigment des fleurs, du parchemin des gousses, etc.). Dans les croisements ces caractères affaiblis ou avortés sont généralement complètement dominés par les caractères développés correspondants.

J'ai expérimenté sur des pois (espèces : Prince-Albert, Nains à châssis très hâtifs, Ridé de Knight, Express, etc.).

a. J'ai fait fleurir des plantes à l'arrière-saison (plantes en pots) ou tout au début du printemps dans un endroit peu ensoleillé. J'ai obtenu ainsi, au lieu de graines jaune orangé, des graines jaune citron ou uniformément verdâtres ou striées de vert, ou des graines ridées au lieu de rondes dès la première ou la seconde ou la troisième génération soumise au même régime. Et cet état a été tout de suite totalement ou partiellement héréditaire dans des conditions de nutrition et d'assimilation moyennes (pleine terre).

b. J'ai enfermé des fleurs de pois dans des cornets au fond desquels j'avais mis une boulette de coton imbibée d'éther pendant un temps variant d'un quart d'heure à 20 minutes (l'opération fut renouvelée plusieurs fois par jour). J'ai obtenu les mêmes résultats que dans les expériences précédentes mais, cette fois, beaucoup plus marqués. J'ai récolté par exemple, dès la première génération, des graines de teinte vert foncé totalement héréditaire au lieu de jaune orangé.

Et, maintenant, si les plantes nées des graines modifiées par suite des opérations précédentes sont amenées à se développer dans des conditions d'assimilation et de différenciation, non plus moyennes seulement, mais extra-favorables, ces plantes et surtout les gamètes qu'elles mûrissent sont susceptibles de présenter de nombreuses mutations, en un mot, ceux-ci sont dans l'état d'affolement si souvent décrit par les horticulteurs. Les mutations consistent soit dans la réapparition des caractères disparus, soit dans l'apparition de caractères variétaux nouveaux pour l'espèce de pois considérée mais connus dans d'autres espèces de pois. Les caractères qui

réapparaisent ou apparaissent d'abord dans ces conditions sont des caractères mendéliens qui correspondent, cette fois, non pas à des caractères avortés, mais au contraire, à des caractères pleinement développés (pigment des fleurs, parchemin des gousses, hauteur des tiges, grosseur des graines, etc.). Ces caractères sont complètement héréditaires et très généralement, dans les croisements, entièrement dominants. Le développement de caractères nouveaux est souvent accompagné, immédiatement ou dans les générations suivantes, de l'avortement de caractères anciens mais ce dernier est consécutif au premier car il ne se produit pas nécessairement et; en tout cas, ne se produit jamais sans le premier.

Les phénomènes sont inverses lorsqu'on crée des conditions défavorables : c'est l'avortement de caractères anciens qui se produit d'abord.

L'affolement des plantes mutantes prend fin lorsque les caractères développés sont assez nombreux et équilibrés. Le nombre de ces caractères développés est limité mais indéterminé.

En résumé, d'après les expériences faites pendant 5 années (1922-1926), dans une plante stable donnée, un petit nombre seulement de caractères variétaux héréditaires, déjà déterminés dans l'embryon, sont appelés à s'extérioriser. Pour que de nouveaux caractères héréditaires, jusque-là latents, puissent s'extérioriser, il faut d'abord que d'anciens entrent en régression. Les caractères se montrent interchangeables, mais non transformables.

Ces caractères, normaux et exclusivement variétaux, se substituent les uns aux autres par une mutation normalement brusque, bien que pouvant être graduelle. Ils sont strictement déterminés, identiques dans toutes les variétés de pois et en nombre limité, formant ainsi un patrimoine héréditaire fixe.

Leur apparition et leur disparition constituent les seules variations héréditaires susceptibles d'être indéfiniment stables.

BOTANIQUE. — Les algues perforantes de la mer Noire. Note de M. G. Nadson, présentée par M. Marin Molliard.

J'ai visité plusieurs fois la côte méridionale de la Crimée et les environs de Batoum dans le but d'y étudier la distribution des algues perforantes. La baie de Sébastopol est particulièrement propice à l'étude des êtres microscopiques qui perforent et détruisent les diverses substances calcaires.

Les côtes de la baie, formées par des roches calcaires miocènes, tantôt descendent en pente douce, tantôt forment des falaises escarpées.

Au fond de l'eau, les rochers, les plates-formes, les pierres et les galets de différentes dimensions sont tous couverts de taches verdâtres ou bleuâtres, ou même complètement colorés en ces teintes qui proviennent de la croissance dans le calcaire d'une infinité d'algues microscopiques perforantes. Ce sont surtout les Chlorophycées Gomontia polyrhiza Born et Flah. et Ostreobium Queketti Born. et Flah. et les Cyanophycées Hyella cæspitosa Born. et Flah. et Mastigocoleus testarum Lagerh. Elles végètent ici toute l'année et, de concert avec les mollusques perforants (surtout Petricola lithophaga), contribuent à la destruction du rivage. Il faut voir l'étendue des roches calcaires attaquées par les algues perforantes pour bien se rendre compte de l'importance de leur rôle dans la mer Noire. Ce sont de préférence les roches dures qui leur servent d'habitation. J'ai pu constater dans l'île de Rügen dans la mer Baltique qu'elles évitent la craie, trop friable pour leur fournir l'asile sûr à la recherche duquel elles s'enfoncent dans la pierre. Les coquilles, vides ou habitées, des mollusques les plus divers, leur servent aussi de demeure. Le banc d'huîtres de la baie de Sébastopol, d'une longueur assez considérable, présente un grand intérêt au point de vue de l'étude des algues perforantes. J'ai pu l'étudier à la profondeur de 8-20<sup>m</sup>. Les algues s'attaquent surtout aux huîtres (Ostrea taurica), et il est rare de trouver une coquille entièrement intacte.

Elles poursuivent énergiquement leur travail destructeur de concert avec l'éponge Cliona vastifica qui pratique aussi dans le test de nombreuses galeries, Tapes rugatus, Pecten ponticus, Nassa reticulata, Cardium edule, etc., en sont aussi fréquemment infestés et il n'y a probablement aucune espèce de mollusque qui en soit complètement préservée. Elles attaquent enfin le test des Balanes, les tubes calcaires des vers Potamoceros triquetroides et Spirorbis pusilla, le tégument calcaire si délicat des Bryozoaires Lepralia pallasiana et Mempranipora. Ces derniers doivent même aux algues leur couleur verdâtre ou bleuâtre (1). Elles perforent et dissolvent le carbonate

<sup>(1)</sup> Il est à remarquer qu'à une profondeur plus grande, de 10<sup>m</sup> à 20<sup>m</sup> environ, Ostreobium, aussi bien que Hyella et Mastigoleus ne sont pas colorés en vert ou vert bleuâtre, mais en rouge. C'est le résultat de l'adaptation chromatique aux conditions d'éclairage. Ce fait est exposé plus en détail dans mon article Sur l'adaptation chromatique des algues marines. (Mélanges botaniques offerts à M. J. Borodine à l'occasion de son jubilé, Léningrad, 1927; en russe avec résumé détaillé en français).

de chaux (qu'elles transforment en bicarbonate) qui cémente les coquilles et leurs débris en blanc calcaire. Enfin elles s'établissent dans le test des moules (Mytilus galloprovincialis) et Patella pontica qui se rencontrent parfois en énorme quantité à une profondeur moins grande, et elles perforent la mince croûte rose formée par l'algue calcaire Melobesia cystoseiræ dont sont souvent recouvertes les coquilles de ces mollusques. Nous avons déjà énuméré les espèces les plus fréquentes des algues perforantes de la mer Noire. Nous y joindrons les formes suivantes que nous avons rencontrées à Sébastopol et en plusieurs points de la côte méridionale de la Crimée : Plectonema terebrans Born. et Flah., Hyella cæspitosa, var. spirorbicola, Hansg., Mastigocoleus testarum, var. gracilis, Hansg., Phæcophila Engleri Reinke et Conchocelis rosea Batters. Ces deux dernières espèces sont rares.

Près de Batoum, j'ai trouvé en grande quantité Ostreobium Queketti ainsi que Hyella et Mastigocoleus avec leurs variétés, et Conchocelis rosea dans le test de Nassa, Mytilus, Patella, Balanus, et aussi sur les Bryozoaires. Près d'Odessa, Comontia polyrhiza et Hyella cæspitosa sont excessivement abondantes dans le test des moules et dans les rochers calcaires. J'ai aussi rencontré les algues perforantes à l'embouchure et dans le cours inférieur du Boug Méridional dans l'eau faiblement salée qui devient même parfois complètement douce (Gomontia, Ostreobium, Hyella et Mastigocoleus). Ici aussi ces espèces sont très fréquentes.

Les algues perforantes se rencontrent surtout depuis la surface de la mer jusqu'à la profondeur de 20 à 25<sup>m</sup>. Dans la mer Noire, je n'en ai jamais trouvé de vivante à une profondeur dépassant 40<sup>m</sup>. Quant à *Hyella*, elle peut vivre dans les rochers calcaires émergeant de la mer qui ne sont mouillés que par les embruns. Elle forme parfois ici les gonidies du lichen *Verrucaria* (*Lithoicea*).

En résumé, les algues perforantes sont excessivement répandues dans la mer Noire et elles jouent un rôle très important dans la destruction des côtes calcaires, des bancs d'huîtres, des amas de coquillage, et en général, de toutes les substances calcaires.

CHIMIE AGRICOLE. — Sur la solubilisation du soufre élémentaire et la formation des hyposulfites dans une terre riche en azote organique. Note de MM. G. GUITTONNEAU et J. KBILLING, présentée par M. Lindet.

L'un de nous a antérieurement montré qu'en présence de matières organiques, et dans des milieux de culture liquides qui restent neutres ou qui

deviennent alcalins, le soufre élémentaire peut être transformé en sulfates par un processus microbien complexe au cours duquel il est tout d'abord solubilisé à l'état d'hyposulfites (¹).

Depuis lors, nous avons réussi à mettre en évidence des phénomènes du même ordre dans la terre elle-même.

Des études directes et convenablement orientées nous ont en effet montré que, dans la terre du jardin de l'Institut agronomique de Paris, le travail microbien peut solubiliser le soufre précipité à l'état de combinaisons oxydables avant de le transformer en sulfates. Parmi les produits solubles et oxydables ainsi apparus, nous avons trouvé des hyposulfites en proportions variables, mais avec une grande régularité lorsque la terre d'expérience avait été enrichie en azote organique facilement ammonisable (peptone).

Toutes nos expériences sur ce sujet ont été conçues sur un même plan dont le principe était le suivant :

La terre tamisée (tamis n° 45) et rendue aussi parfaitement homogène que possible était divisée en 5 lots qui recevaient respectivement, par kilogramme de terre sèche: Lot n° 1. Carbonate de calcium de 20 à 30°. — Lot n° 2. Carbonate de calcium de 20 à 30°, soufre précipité de 6 à 7°. — Lot n° 3. Carbonate de calcium de 20 à 30°, soufre précipité de 6 à 7°, peptone Chapoteaut de 4 à 5°. — Lot n° 4. Carbonate de calcium de 20 à 30°, peptone Chapoteaut de 4 à 5°. — Le carbonate de calcium, le soufre et la peptone étaient très intimement mélangés à la terre et celle-ci, abandonnée à la température du laboratoire, était maintenue à un degré d'humidité voisin de 17 pour 100 et remuée de temps à autre. Un lot n° 5, préparé comme le lot n° 3, était en outre stérilisé à l'autoclave 3 jours de suite à 130° pendant 1 heure, maintenu à l'abri des poussières de l'air et arrosé aseptiquement avec de l'eau stérile.

A des intervalles de temps déterminés, nous avons analysé les extraits aqueux des terres des différents lots. Ces extraits étaient préparés à froid et nous nous sommes attachés à les obtenir parfaitement limpides pour éviter la présence du soufre colloïdal dans le liquide. Les résultats analytiques ainsi obtenus ont permis, par comparaison, de suivre la marche de la solubilisation du soufre dans les lots n° 2 et n° 3.

L'étude de cette solubilisation nous a amenés à faire les constatations suivantes :

<sup>(1)</sup> G. GUITTONNEAU, Comptes rendus, 180, 1925, p. 1142; 181, 1925, p. 261; 182, 1926, p. 661; 184, 1927, p. 45.

1° Dans les lots nº 2 et nº 3 la solubilisation du soufre est plus rapide que la formation des sulfates solubles. Toutes choses égales d'ailleurs, la vitesse de cette solubilisation est considérablement accrué par la présence de la peptone.

Exemple. — Dans une de nos expériences il s'est solubilisé par kilogramme de terre sèche :

En 7 jours, dans le lot nº 2...... 280mg de soufre dont 71 seulement sous la forme de sulfates solubles.

» dans le lot n° 3...... 822<sup>mg</sup> de soufre dont 74 seulement sous la forme de sulfates solubles.

En 100 jours, dans le lot nº 3..... 2082mg de soufre dont 986 seulement sous la forme de sulfates solubles.

2° Si au cours d'une même expérience, on considère l'écart enregistré entre le chiffre qui exprime la richesse d'une terre en soufre soluble total et celui qui correspond au soufre de ses sulfates solubles, on peut remarquer que cette différence, après avoir augmenté rapidement, diminue et finit par devenir nulle.

Exemple. — Dans le lot nº 3, au cours de l'expérience dont nous avons parlé ci-dessus, on a enregistré entre le soufre soluble total et le soufre des sulfates solubles les écarts reproduits dans le tableau suivant (résultats exprimés en milligrammes de soufre pour 1 le de terre sèche).

Temps écoulé depuis le début de l'expérience... 7 jours. 100 jours. 868 jours. Écart enregistré entre le soufre soluble total et le soufre des sulfates solubles...... 97 1245 o

3º Tous les phénomènes observés sont d'ordre microbien, car ils ne se produisent jamais d'une manière appréciable dans les lots nº 5.

Ces diverses observations nous ont permis de conclure :

- a. Qu'entre le soufre élémentaire et le soufre totalement oxydé des sulfates, le métabolisme microbien peut faire apparaître dans le sol des formes intermédiaires du soufre qui finissent elles-mêmes par se transformer en sulfates;
- b. Qu'une ammonisation active semble favoriser la formation de ces produits intermédiaires.

Parmi les produits intermédiaires dont nous avons ainsi démontré la formation, nous n'avons jamais constaté la présence des sulfures. Par contre, au bout de quelques jours d'expérience, nous avons quelquefois vu apparaître de petites doses d'hyposulfites dans les lots n° 2 (au maximum

67<sup>ms</sup> d'anhydride hyposulfureux par kilogramme de terre sèche) et nous avons toujours trouvé ces composés dans les lots nº 3 à des doses qui ont varié de 102 à 2280<sup>ms</sup> d'anhydride hyposulfureux par kilogramme de terre sèche.

Nous ne pouvons reproduire ici tous les chiffres qui sont nécessaires pour illustrer d'une manière complète une seule de nos expériences. On trouvera ces chiffres dans le texte d'une Communication qui sera faite par l'un de nous au premier Congrès international de la Science du Sol à Washington (juin 1927).

PHYSIOLOGIE ANIMALE. — Relations entre le développement du foie et celui des glandes sexuelles chez quelques poissons cartilagineux. Note de M. Émile André, présentée par M. L. Joubin.

Pendant les vacances de 1926 nous avons séjourné au Laboratoire maritime du Collège de France à Concarneau pour y préparer une série d'échantillons d'huile d'animaux marins d'origine certaine. Sur les matériaux que nous avons recueillis, soit à Concarneau, soit à Lorient, nous avons fait un certain nombre de remarques concernant le développement du foie et sa teneur en graisse chez divers squales ou raies. Les animaux sur lesquels nous avons prélevé cette glande ont pu, le plus souvent, être mesurés et pesés; parfois cependant, la pesée n'a pu être faite, soit parce que les instruments nécessaires faisaient défaut, soit parce que la taille des animaux les rendait peu maniables.

Nous avons constaté que chez les sujets jeunes, le foie, malgré sa grande activité comme organe de digestion et de nutrition, est petit et pauvre en graisse; les exemples les plus nets nous ont été fournis par le Requin-peau bleue.

Carcharias glaucus, Linné [Animaux jeunes (mâles)].

| Longueur.   | Poids total. | Poids du foie. | Rapport. Poids du foie Poids total | Quantité<br>d'huile<br>extraite. | Rendement du foie en huile % d'organe frais. |
|-------------|--------------|----------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------|
| . m<br>1,20 | 6,200        | * o,300        | 0,048                              | . kg                             | 0                                            |
| 1,70        | 11,300       | 0,600          | Θ,053                              | 0                                | , 0                                          |
|             | £            | \nimaux adul   | tes (mâles).                       |                                  |                                              |
| 3,50        | »            | 11,000         | >>                                 | 2,865                            | 26                                           |
| 2,90        | ))           | 11,000         | D                                  | 3,200                            | 29                                           |

L'huile contenue dans les foies a été extraite par cuisson au bain-marie du tissu hépatique divisé en petits fragments, elle vient surnager, on la prélève; le résidu est égoutté et exprimé entre plusieurs doubles de tarlatane. La totalité de l'huile n'est pas extraite par ce procédé mais il est des plus simples, c'est lui qui est utilisé dans l'industrie pour extraire les huiles de foies.

Chez les animaux adultes, le foie des mâles est en général plus petit et moins riche en huile que celui des femelles, particulièrement quand celles-ci sont en gestation d'œufs. On trouvera dans le tableau ci-dessous quelques exemples fort nets.

|                                      |            | Milandre ou             | <i>Hå</i> (Galeus                | canis, h          | ${\it (ondellet)}.$                |                |          |
|--------------------------------------|------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------|------------------------------------|----------------|----------|
|                                      | Sexe.      | Longueur,:              | Poids<br>total.                  | Poids<br>du foie. | Rapport, Poids du foie Poids total |                |          |
|                                      | <i>-</i>   | m                       | kg                               | kg                |                                    | kg             |          |
|                                      | ď ·        | m<br>1,50               | 17,000                           | 1,370             | 0,77                               | 0,400          | . 29     |
| $2\dots$                             | ď          | 1,50                    | 17,000                           | 1,400             | 0,87                               | 0,400          | 28,5     |
| 3*                                   | Q (1)      | 1,50                    | 17,500                           | 1,850             | 0,109                              | 0,850          | 47       |
|                                      | ්<br>♀ (¹) | Grande Rousse 1,00 1,00 | tte (Scyllin<br>. 3,900<br>4,500 | 0,100             | 0,025                              | 0,020<br>0,140 | 20<br>50 |
| Pocheteau blanc (Raja batis, Linné). |            |                         |                                  |                   |                                    |                |          |
|                                      |            | Longueur. Largeur.      |                                  |                   |                                    |                |          |
| 1                                    | đ          | 1,80 1,30               | 40,000                           | 1,800             | 0,015                              | 0,400          | 23,2     |
|                                      | Ç          |                         |                                  |                   |                                    |                |          |
|                                      |            | 2,10 1,40               | ,                                |                   |                                    | 1.5            | •        |
| 3                                    | Ō (¹)      | 2,00 1,40               | 55,000.                          | 4,600             | 0,083                              | 2,400          | 52.0     |

Les conclusions qui paraissent résulter de nos observations sont les suivantes : chez les plagiostomes, le développement du foie et l'importance des réserves adipeuses qu'il contient semblent être en relation étroite avec le développement et l'état fonctionnel des glandes sexuelles. Chez les jeunes, la fonction adipogénique semble rester latente jusqu'à la maturité sexuelle; chez les adultes, le foie des mâles est en général plus petit et moins riche en graisse que celui des femelles.

Quelques observations analogues avaient déjà été faites en 1912 au laboratoire de physiologie de la Station zoologique de Naples par Poli-

<sup>(1)</sup> Femelle en gestation d'œufs.

manti (1) et par Reach (2) sur la Torpille tachetée, la Pastenague violacée et la Petite-Roussette.

Chez les poissons osseux, Gadidés notamment, de semblables particularités semblent exister aussi. Des ouvriers mareyeurs de Lorient, continuellement occupés à vider et à décapiter des Merlus, nous ont dit avoir remarqué depuis longtemps que le foie des femelles prises « à l'époque où la rogue n'est pas encore mûre » sont les plus gros et les plus riches en huile. Des expériences en cours nous laissent croire qu'il sera possible de tirer parti de ces indications pour préparer des huiles de foies de poissons riches en vitamines.

BIOLOGIE. — Sur les rayons mitogénétiques et leur identité avec les rayons ultraviolets. Note de MM. A. Gurwitsch et G. Franck, présentée par M. F. Mesnil.

Dans une Note précédente (³), l'un de nous a indiqué diverses sources de rayonnement mitogénétique. Parmi les tissus embryonnaires animaux, on peut citer l'encéphale des jeunes têtards et les ganglions lymphatiques de très jeunes rats blancs (M<sup>ne</sup> Sousmanovitch). Encéphale et ganglions lymphatiques ont été utilisés en émulsion fraîchement préparée dans du sérum physiologique. On peut du reste constater l'émission de rayons mitogénétiques par la tête du têtard vivant (Anikin).

Pour les racines de l'oignon, on a pu prouver que la source du rayonnement ne réside pas en elles-mêmes, mais dans la base de chaque racine qu paraît être autonome. En triturant la base d'un oignon dans un mortier avec quelques gouttes d'eau, on obtient une émulsion, qui émet étant fraîche (pendant à peu près une demi-heure) des rayons mitogénétiques. Par un procédé analogue à celui qui a été employé par R. Dubois dans ses recherches classiques sur la luciférine et la luciférase, nous avons pu séparer cette émulsion en deux portions qui, isolées, sont inactives, mais donnent un rayonnement efficace une fois mélangées. Nous avons donné aux deux substances en question les noms provisoires de mitotine et de mitotase, cette dernière paraissant être une oxydase.

Le pouvoir mitogénétique du sang a pu être prouvé tant sur le vivant (à travers les parois de la veine abdominale) qu'avec du sang hémolysé *in vitro*.

<sup>(1)</sup> Polimanti, Biochem. Zeitschr., 38, 1912, p. 497.

<sup>(2)</sup> REACH, Biochem. Zeitschr., 40, 1912, p. 128.

<sup>(3)</sup> A. et L. Gurwitsch, Comptes rendus, 184, 1927, p. 841.

Sorin a pu prouver qu'ici il s'agit aussi d'une action oxydante de l'oxyhémoglobine sur certaines matières encore inconnues du sérum du sang.

Le surplus des mitoses, dont il s'agit, comporte 20-80 pour 100 du taux total des mitoses, en comptant séparément celles du côté non exposé aux rayons mitogénétiques et en comparant les chiffres avec ceux du côté exposé. Des coupes longitudinales bien orientées doivent être faites pour cette opération. On peut limiter le compte à 12-15 coupes à 10<sup>11</sup> intéressant

le plan médian de la racine.

Les preuves qu'il s'agit bien d'énergie rayonnante sont concluantes. Il a été démontré que : 1° l'induction de mitoses se fait à travers l'air et l'eau jusqu'à une distance de 38<sup>mm</sup> (le maximum examiné); 2° que l'influence se propage d'une façon rectiligne; 3° qu'elle est sujette à une réflexion régulière; 4° qu'elle traverse des lames de quartz cristallin, de minces couches de divers tissus (pellicule d'oignon, péricarde et paroi de veine de grenouilles); 5° par contre l'effet d'induction disparaît à la suite de l'interposition d'une lame de verre et d'une mince couche de gélatine.

Les données des points (4) et (5) ont amené à supposer que les rayons mitogénétiques ne sont autres que des rayons ultraviolets d'une longueur

approximative de 2000 angströms.

Cette dernière supposition, sujette à objections, vient de recevoir une preuve qui nous paraît être décisive. Les deux auteurs de cette Note ont étudié les raies du spectre ultraviolet, obtenu au moyen d'un spectrographe à optique en quartz. En employant comme source lumineuse les étincelles de décharge d'une bobine de Ruhmkorff entre électrodes d'aluminium, on obtient les raies du spectre jusqu'à 1860 angströms. Leurs longueurs d'onde sont de 1860, 1930, 1990, 2030, 2100, 2370, 2670 angströms. En plaçant les racines d'oignon, montées dans un appareil qui a été décrit antérieurement, vis-à-vis de chacune des raies mentionnées, nous avons obtenu d'une façon tout à fait constante les résultats suivants:

| Longueur d'onde. |                                         | Différence pour 100<br>entre le nombre de mitoses<br>dans les deux moitiés d'une racine<br>(surcroît des mitoses<br>du côté exposé aux rayons) (1). |  |  |  |  |
|------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|--|
| 1860             |                                         | 1                                                                                                                                                   |  |  |  |  |
| 1930             |                                         | 28                                                                                                                                                  |  |  |  |  |
| 1990             |                                         | 27                                                                                                                                                  |  |  |  |  |
|                  |                                         |                                                                                                                                                     |  |  |  |  |
| 2370             |                                         | 20                                                                                                                                                  |  |  |  |  |
| 2670             | • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • | 1,2                                                                                                                                                 |  |  |  |  |

<sup>(1)</sup> Ne sont donnés que les chiffres moyens pour chaque catégorie.

Nous voyons donc que précisément les longueurs d'onde d'ultraviolet que nous venions de soupçonner et *elles seules* influencent les mitoses dans les racines. La coïncidence paraît trop frappante pour être due au hasard.

BIOLOGIE. — Radiations mitogénétiques et genèse des tumeurs. Note de M. Joseph Magrou et de M<sup>me</sup> Madeleine Magrou, présentée par M. F. Mesnil.

Partant des recherches de radiochimie de M. Jean Perrin, l'un de nous a été amené naguère à suggérer que la division caryocinétique des cellules pouvait être provoquée par une radiation de fréquence convenable (¹). Parvenu, de façon indépendante, à une hypothèse analogue, M. Gurwitsch paraît bien avoir réussi à montrer que divers tissus embryonnaires végétaux et animaux émettent un rayonnement capable de provoquer à distance des caryocinèses dans un autre tissu en voie de croissance (²). On peut de même se demander si une action de cette nature n'intervient pas dans la genèse des tumeurs et si certains parasites cécidogènes tels que le Bacterium tumé faciens, agent du cancer des plantes, n'agissent pas ainsi à distance sur les cellules dont ils provoquent la prolifération.

Pour nous en assurer, nous avons répété les expériences de M. Gurwitsch en remplaçant les tissus inducteurs dont il faisait usage par une émulsion de ce microorganisme. L'une des racines en voie de croissance d'un bulbe d'oignon est immobilisée, en position verticale, dans un tube de verre interrompu à sa partie inférieure, sur une longueur de 3 à 4<sup>mm</sup>, correspondant à la zone de croissance. La racine est arrosée de façon continue pendant toute la durée de l'expérience, de telle sorte que sa portion libre est entourée d'un manchon d'eau courante. L'axe de cette zone libre est visé par une pipette horizontale finement effilée (diamètre o<sup>mm</sup>, 2 environ) renfermant une suspension de Bact. tume faciens dans du bouillon nutritif. La suspension affleure l'extrémité effilée, maintenue à 2 ou 3<sup>mm</sup> de distance de la racine en expérience. Les choses sont laissées en place pendant 3 heures, après quoi l'extrémité inférieure de la racine est débitée en coupes sériées de 10<sup>m</sup>, parallèlement au plan qu'avaient déterminé la racine et la pipette.

<sup>(1)</sup> J. Magrou, Essai sur l'étiologie du cancer (Presse médicale, 31, 28 mars 1923, p. 285).

<sup>(2)</sup> A. Gurwitsch, Arch. f. Entwicklungsmech., 100, 1923, p. 11; C. R. Soc. Biol., 91, 1924, p. 87. — A. et L. Gurwitsch, Comptes rendus, 124, 1927, p. 1.

On dénombre, dans toute la série des coupes, les mitoses situées de part et d'autre de la ligne médiane (quelques milliers par racine), et l'on constate qu'au voisinage du plan vertical défini par l'axe de la racine et la pointe effilée, elles sont notablement plus nombreuses dans la moitié exposée à l'émulsion microbienne que dans la moitié opposée. L'expérience a été répétée sept fois et a toujours donné le même résultat, l'excès de mitoses du côté induit étant en moyenne de 11,5 pour 100 dans la tranche médiane influencée. Dans les racines non soumises à l'induction, les mitoses se répartissent également de part et d'autre du plan médian (différence d'un côté à l'autre égale à 0,4 pour 100).

On pourrait supposer, dans l'hypothèse d'un rayonnement progressivement absorbé pendant son parcours à travers la racine, que l'excès de mitoses serait surtout marqué dans les assises cellulaires les plus superficielles. En fait, si l'on se borne à compter les mitoses, de part et d'autre de la racine, dans les six assises les plus externes (à l'exclusion de l'assise pilifère), on constate que la dissymétrie signalée plus haut s'atténue, que parfois même elle change de sens. Par contre, si l'on dénombre les mitoses dans deux bandes symétriques de omm, o5 de large, situées immédiatement en dedans de ces assises peu sensibles, on voit la différence entre les deux côtés s'accentuer notablement (l'excès de mitoses du côté induit passant, par exemple, dans l'une des expériences, de 8,46 à 16,27 pour 100). C'est donc par suite de la sensibilité spéciale des cellules plus profondes, d'ailleurs différentes morphologiquement, que l'action mitogénétique se fait sentir à ce niveau avec plus d'intensité.

Ainsi le Bact. tume faciens peut provoquer à distance, à travers une couche d'air et d'eau, des mitoses dans les cellules aptes à se diviser. L'hypothèse d'un rayonnement mitogénétique émis par la bactérie donne l'explication qui nous paraît le plus vraisemblable. Mais on pourrait aussi imaginer l'action d'un produit volatil émané de la culture et diffusant au travers de l'air. Des expériences photographiques sont en cours, en vue de décider entre ces deux hypothèses. Quoi qu'il en soit, l'action mitogénétique observée est en accord avec ce fait que le Bact. tume faciens, dans les tumeurs qu'il provoque, est souvent situé, comme l'un de nous l'a montré (¹), à distance des cellules dont il détermine la prolifération.

<sup>(1)</sup> J. MAGROU, Comptes rendus, 183, 1926, p. 804.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — Influence des rayonnements astraux sur l'oscillation des cellules vivantes. Note de M. Georges Lakhovsky, présentée par M. d'Arsonval.

J'ai cherché à vérifier l'exactitude de ma théorie de l'influence des rayons pénétrants (cosmiques) sur les êtres vivants (¹) en étudiant l'action du rayonnement des astres (taches solaires, comètes, interférences des radiations astrales, etc.), sur la matière biologique.

J'ai utilisé les courbes relevées par les astrophysiciens de l'Observatoire de Meudon, courbes traduisant depuis 1845 l'activité des taches solaires, de la fréquence des perturbations magnétiques et de la fréquence des aurores polaires. On sait que ces trois courbes ont des formes analogues.

En ce qui concerne le vin, d'après la documentation établie par les Chambres de Commerce de Bordeaux et de Bourgogne, j'ai constaté que depuis 1845 jusqu'à 1915, les années remarquables correspondaient exactement à un maximum d'activité des taches solaires.

Les résultats pour le vin de Bordeaux rouge sont les suivants :

Maximum de 1848 : années remarquables de 1847 et 1848.

Maximum de 1858 : années remarquables de 1857 et 1858.

Maximum de 1869 : années remarquables de 1869 et 1870.

Période de 1880 à 1889 : période phylloxérique.

Maximum de 1893 : assez bonnes années de 1890 à 1893.

Maximum de 1906 : bonnes années de 1906 et 1907.

Signalons en outre le vin célèbre de 1811, que l'on appelait Vin de la Comète et dont on peut imputer l'excellente qualité au rayonnement de cette comète. Il en est de même pour les vins blancs de Bordeaux et les vins de Bourgogne, pour lesquels on retrouve sensiblement la même correspondance. Je continue actuellement ces recherches sur les végétaux et les animaux en général.

On peut induire de ces faits que les radiations astrales ont une action incontestable sur l'oscillation des cellules vivantes.

<sup>(1)</sup> Georges Lakhovsky, L'origine de la vie, la radiation et les êtres vivants (éditions Nilsson, 1926).

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — L'influence des radiations astrales sur les vins.

Note de M. Henri Mémery.

Il est exact que les années où les taches solaires se montrent très nombreuses sont caractérisées, au point de vue vinicole, par une récolte abondante et une qualité exceptionnelle (†). Des recherches très complètes sur cette question ont été faites, il y a plus de vingt ans, à l'Observatoire de Talence et les résultats ont été publiés notamment au Bulletin de la Société Astronomique de France (janvier 1906, p. 18) et dans la Feuille Vinicole de la Gironde (février 1907).

Il est un point toutefois sur lequel il semble que des précisions sont nécessaires. On attribue, par exemple, aux radiations astrales de la comète de 1811 l'abondance et la qualité du vin de cette année-là. Est-ce bien la cause véritable?

N'oublions pas que les années de grande abondance de vin 1847-1848, 1858-1859, 1869-1870, 1883-1884, 1893, 1906-1907, 1918-1919 sont des années chaudes. Or, dans nos climats, toutes les recrudescences de taches solaires sont suivies de températures élevées, et l'on sait que, pour qu'une année soit bonne au point de vue agricole, il est nécessaire que le printemps et l'été présentent des températures supérieures à la moyenne.

C'est pour cela que d'autres années ne coïncidant pas avec une grande activité solaire, mais ayant été favorisées par la température, sont également remarquables par la quantité et la qualité du vin : 1865, 1875, 1899 et 1900, 1911, 1921.

La question se résume donc à savoir si ce sont seulement les radiations astrales qui déterminent l'abondance des récoltes, ou bien si c'est la température, quand cette dernière est suffisamment élevée; si les radiations astrales exercent une influence, celle-ci ne paraît pas agir directement, mais par l'intermédiaire de la température.

Rappelons qu'il existe dans un siècle neuf périodes solaires de 11 ans en moyenne; si nos températures sont régies par les phénomènes du Soleil, nous devons retrouver sensiblement les mêmes températures à un siècle d'intervalle. C'est précisément ce qui s'est produit, 1911 ayant été semblable à 1811 en tant que qualité du vin, et pourtant nous n'avons pas vu de

<sup>(1)</sup> Voir la Note ci-dessus de M. Lakhovsky.

comète en 1911; nous avons eu, en 1910, la comète de Halley qui ne nous a donné ni hautes températures, ni bonnes récoltes.

Les années de grande activité solaire étant des années de grande production agricole, on doit trouver de faibles rendements lors des époques où le Soleil s'est montré avec très peu de taches: 1923-1925, 1912-1913, 1901-1902, 1888-1890, 1878-1879, etc., sont en effet des années froides coïncidant avec un très petit nombre de taches solaires.

L'influence du Soleil apparaît nettement quand on effectue, jour par jour, des comparaisons entre les variations continuelles qui se produisent sur la surface du Soleil, d'une part, et, d'autre part, les variations des divers phénomènes météorologiques ou biologiques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Préparation des polypeptides contenant les noyaux phosphoré et ferrique de l'ovovitelline. Note de MM. Swigel et Théodore Posternak, présentée par M. A. Desgrez.

L'un de nous, par l'étude des polypeptides phosphorés isolés des produits de digestion trypsique de la caséine, a pu déterminer le noyau phosphoré de ce protide ('). Nous avons étendu ces recherches à la vitelline du jaune d'œuf, comprise avec la caséine dans le groupe des para- ou pseudonucléo-protides.

Le jaune d'œuf épuisé à l'alcool bouillant n'étant pas attaqué directement par la trypsine, nous sommes partis de son produit de digestion pepsique, l'hématogène de Bunge (²).

Sous l'action d'un extrait pancréatique très actif, en milieu carbonaté sodique, l'hématogène est profondément dégradé, déjà après 48 heures. De la liqueur de digestion, il est facile d'isoler trois polypeptides phosphorés dont les rapports atomiques  $\frac{P}{N}$  sont respectivement  $\frac{1}{1,75}$ ;  $\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{3}$  et que, par analogie avec les lactotyrines, nous désignerons sous le nom d'ovotyrines  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

C'est sur l'ovotyrine  $\beta$  qu'est fixé le fer du jaune d'œuf; il est, en outre, possible de fractionner ce polypeptide en deux parties (identiques par ailleurs) :  $\beta_4$  presque dépourvue de fer,  $\beta_2$  qui en contient près de 3,5 pour 100.

Mode de séparation. — La liqueur de digestion trypsique de l'hémato-

<sup>(1)</sup> S. Posternak, Comptes rendus, 184, 1927, p. 307.

<sup>(2)</sup> Zeits. f. physiol. Chem., 9, 1885, p. 49.

gène, accidulée par l'acide acétique et filtrée, est précipitée par un excès d'acétate de plomb. Le précipité plombique qui ne renferme que les fragments phosphorés et ferriques, est décomposé par du carbonate de soude; la solution de sels sodiques ainsi obtenue est saturée de sel marin, puis fortement acidifiée par l'acide chlorhydrique. Après un repos de quelques heures, on essore le précipité formé qui représente un mélange d'ovotyrines  $\alpha$  et  $\beta$ . Du filtrat, on isole l'ovotyrine  $\gamma$  par l'intermédiaire de son sel de cuivre.

Pour séparer les ovotyrines  $\alpha$  et  $\beta$  l'une de l'autre, on dissout leur mélange dans vingt fois son poids d'eau alcalinisée par du carbonate de soude et acidifie fortement par l'acide chlorhydrique. L'ovotyrine  $\beta$  se dépose; on la filtre et purifie par reprécipitation. Des filtrats réunis, on sépare l'ovotyrine  $\alpha$  par addition de 1-2 volumes d'alcool.

Le fractionnement de l'ovotyrine  $\beta$  en  $\beta_1$  et  $\beta_2$ , assez délicat, est basé sur la tendance du produit  $\beta_2$  à précipiter le premier, lorsqu'on acidule la solution du mélange des sels sodiques. On dissout donc l'ovotyrine  $\beta$  dans 25-30 son poids d'eau additionnée d'une quantité déterminée de carbonate de soude et ajoute petit à petit un volume d'acide chlorhydrique 2n correspondant au carbonate de soude employé. La solution opalescente dépose, en 24 heures, un précipité gélatineux plus riche en fer que le produit initial; on le redissout et recommence ainsi l'opération 4-5 fois, ce qui permet d'élever la teneur en fer à 3,5 pour 100. Des filtrats, on précipite la fraction  $\beta$  par un excès d'acide.

Les ovotyrines sont des poudres blanches, insolubles dans les dissolvants organiques neutres et assez solubles dans l'eau, à l'exception de l'ovotyrine  $\beta$ ; mais l'ovotyrine  $\alpha$  est reprécipitée de ses solutions, si on les sature de sel marin, en présence d'un acide minéral. Les sels alcalins de tous ces produits, ainsi que les sels alcalino-terreux de l'ovotyrine  $\gamma$  sont solubles; les sels alcalino-terreux des autres ovotyrines, de même que les sels de métaux lourds, sont insolubles dans l'eau.

Tous ces polypeptides sont lévogyres. Ils donnent la réaction du biuret, pas celle de Millon; en outre, l'ovotyrine γ présente la réaction de Molisch.

L'ovotyrine β<sub>2</sub> se dissout à froid dans les alcalis sans précipitation d'hydrate ferrique; celui-ci apparaît, par contre, rapidement, à t° d'ébullition. Les sulfures, les sulfo- et ferrocyanures alcalins donnent immédiatement les réactions de l'ion ferrique, contrairement à ce que Bunge avait observé lors de l'étude de son hématogène. Ces réactions s'intensifient d'ailleurs avec le temps.

L'analyse assigne aux ovotyrines les formules suivantes

|           |    |                                           | Pour 100. |       |  |      |
|-----------|----|-------------------------------------------|-----------|-------|--|------|
|           |    |                                           | P.        | N.    |  | Fe.  |
| Ovotyrine | α  | $C^{24}H^{43}N^7O^{24}P^4\dots\dots$      | 13,76     | 10,87 |  |      |
| ))        | β1 | $C^{25}H^{48}N^8O^{26}P^4$                | 12,55     | 11,33 |  | -    |
| >>        | βº | $(C^{24} H^{48} N^8 O^{26} P^4)^3 Fe^2$ . | 12,09     | 10,92 |  | 3,31 |
| »         | γ  | $C^{46}H^{84}N^{12}O^{10}P^{4}\dots$      | 7,90      | 10,70 |  |      |

Les ovotyrines  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  représentent divers stades de dégradation de l'ovovitelline. La trypsine semble cliver les molécules de ce protide en des endroits différents, bien que rapprochés. Une fois détachés, les polypeptides résistent à l'action ultérieure de la trypsine. Les lactotyrines présentent la mème propriété.

Enfin il est intéressant de noter que l'ovotyrine β est en partie préformée dans le jaune d'œuf, car 20 pour 100 du phosphore total peuvent en être extraits sous cette forme au moyen d'une solution de carbonate de soude à 5 pour 100. L'acide ovovitellique de Levene et Alsberg (¹) en est formé en grande partie. Si l'on abandonne une dizaine de jours, à/l'étuve à 38°-40°, des jaunes d'œuf frais et battus, la quantité d'ovotyrine β extractible de cette manière est plus que doublée, ce qui prouve l'existence, dans le jaune, d'un ferment protéolytique.

Les chaînes peptidiques des ovotyrines étant plus courtes que celles des lactotyrines, elles se prêtent encore mieux que ces dernières à l'étude du noyau phosphoré du paranucléoprotéide dont elles dérivent.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — Essais de vaccination antirabique du lapin par la voie méningée. Note de MM. A.-C. Marie et S. Mutermilch, présentée par M. Roux.

L'immunité antimicrobienne de la cavité méningée a déjà fait l'objet d'importantes recherches: l'un de nous a montré que l'on pouvait obtenir, par cette voie, une production locale d'hémolysines et aussi d'agglutinines contre le vibrion cholérique (²). Parmi les virus filtrants, nous avons choisi tout d'abord celui de la rage, en nous proposant d'immuniser contre elle des lapins, au moyen d'un vaccin introduit dans la cavité méningée, en l'espèce du virus fixe traité par l'éther.

<sup>(1)</sup> Zeits. f. physiol. Chem., 31, 1901, p. 543.

<sup>(2)</sup> S. MUTERMILCH, C. R. Soc. Biol., 96, 12 février 1927, p. 397.

On sait que l'éther sulfurique neutralise lentement et par couches successives, le pouvoir infectant dans un cerveau de passage immergé dans ce liquide depuis quelques jours; toutefois, l'expérience nous a montré que mème après 3-4 jours d'immersion, la partie centrale d'un encéphale intact de lapin rabique peut avoir conservé sa virulence et provoquer la rage chez des animaux qui l'ont reçue par la voie intrarachidienne; aussi, dans nos recherches, nous utilisons maintenant le cerveau préalablement broyé avant son immersion dans l'éther, où il reste 5-6 jours à la température de la chambre, après quoi on peut exposer à l'air une mince couche de la substance cérébrale, que l'on purge ensuite de ses dernières traces d'éther sous le vide sulfurique. L'émulsion, préparée avec le cerveau ainsi desséché, est passée à travers un linge, et peut être injectée sans danger à la dose de o<sup>cm³</sup>, 50 dans la cavité méningée, suivant la technique précisée dans une communication antérieure (¹).

Voici l'une des séries de ces expériences que nous poursuivons depuis quelque temps. Quatre lapins reçoivent, à une semaine d'intervalle, trois injections de o<sup>cm²</sup>, 50 de l'émulsion vaccinante à 1 pour 20, dans la cavité méningée; chaque fois, le liquide céphalorachidien, recueilli avant l'inoculation, a servi à préparer, à raison d'une partie de virus fixe au centième pour 2 parties du liquide, des mélanges qu'on injecte dans le cerveau chez les cobayes. Inactif avant, ainsi que 8 jours après la première vaccination, le liquide céphalorachidien s'est montré antirabique déjà 8 jours après la deuxième. Mais, dans une autre série, les lapins traités semblablement ont fourni un liquide doué d'un pouvoir très faible, sinon nul, et cette question doit être reprise.

Le fait intéressant, sur lequel nous insistons, c'est le degré d'immunité antirabique des lapins vaccinés par la voie intrarachidienne. En effet, sur ces quatre lapins, trois ont été éprouvés 22 jours après la troisième vaccination, par une injection intracérébrale de virus fixe, et ils sont encore bien portants un mois et demi après cette épreuve, tandis que les témoins ont pris la rage dans le délai habituel de six jours. On doit comparer à ces animaux d'autres lapins qui, injectés dans le péritoine avec le même virus-éther, n'ont pas résisté à l'épreuve intraoculaire. Enfin nous rappellerons que dans les expériences de Remlinger (²) sur la vaccination par le virus-éther administré sous la peau, des lapins avaient dû recevoir des doses de

<sup>(1)</sup> C. R. Soc. Biol., 95, 16 octobre 1927, p. 945.

<sup>(2)</sup> Ann. Inst. Pasteur, 33, 1919, p. 616.

plusieurs centaines de centimètres cubes, sans pouvoir, malgré cela, résister pour la plupart, à l'épreuve sous-duremérienne.

On peut donc conclure de nos premiers essais que la voie intrarachidienne permet de vacciner le lapin contre l'épreuve la plus sévère, au moyen d'une quantité très faible (1<sup>cm²</sup>, 50) de substance cérébrale de lapin de passage devenue tout à fait avirulente par suite de son contact avec l'éther.

La séance est levée à 15h35m.

E. P.

### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1927.

New Dynamical Wave-Theory of the Tides, by Thomas J. J. See. Washington, Government Printing Office, 1926; 1 vol. 23cm.

Manuel de la classification décimale à l'usage des ingénieurs électriciens établi d'après le manuel du répertoire bibliographique universel de l'Institut international de bibliographie, par E. Beinet. Paris, Revue générale de l'électricité, 1926; 1 fasc. 22<sup>cm</sup>. (Présenté par M. le général Sebert.)

L'intelligence et l'homme; études de psychologie et de physiologie, par Charles Richet. Paris, Félix Alcan, 1927; 1 vol. 22°m, 5.

Leçons sur les séries d'interpolation, par N. E. Nörlund. Paris, Gauthier-Villars et Cie, 1926; 1 vol. 25cm, 5.

Les cancers et la physico-chimie, par A. Kotzareff et Roger Fischer. Paris, Vigot frères, 1927; 1 vol. 25cm, 5. (Présenté par M. Charles Richet.)

Tratado de oceanografia, par RAFAEL DE BUEN Y LOZANO. Madrid, Mateu artes e industrias gráficas, 1926; 1 vol. 24cm. (Présenté par M. Lallemand.)

Description et étude du cercle azimutal, par H. Roussilhe. Paris, Ministère des finances, Direction générale des contributions directes, de l'enregistrement, des domaines et du timbre; Service d'études pour la réfection ou la mise à jour du cadastre, 1926; 1 fasc. 32<sup>cm</sup>, 5. (Présenté par M. Lallemand.)

Théorie de l'adhérence transversale des roues d'une voiture automobile, indications sur la stabilité. — Étude mathématique sur la stabilité en ligne droite d'une voiture automobile. — Stabilité dans les virages et tenue de route d'une voiture automobile avec différentiel. — Stabilité et tenue de route d'une voiture automobile

sans différentiel, par D. Sensaud de Lavaud. Paris, chez l'auteur, 179, rue de la Pompe, 1926, 1927; 4 fasc. 24cm.

Traité théorique et pratique des fraudes et falsifications, par F. CHESNEY et E. Roux. Tome II. Paris, Société anonyme du recueil Sirey, 1927; 1 vol. 22cm, 5.

Flore générale de l'Indo-Chine publiée sous la direction de HENRI LECOMTE, rédacteur principal F. GAGNEPAIN. Tome IV, fasc. 4 : Solanacées (fin), Scrofulariacées, par Bonati; Orobanchacées, par Fr. Pellegrin. Paris, Masson et Cie, 1927; 1 fasc. 25cm.

La santé et le travail des femmes pendant la guerre, par Marckl Frois. Paris,

Presses universitaires de France; 1 vol. 25cm. (Présenté par M. Roux.)

Projet de bibliographie astronomique, in Bulletin de l'Observatoire de Lyon,

par Jean Mascart. Lyon, 1927; 1 fasc. 24cm.

Mémorial du Service géographique de l'Armée faisant suite au Mémorial du dépôt général de la guerre. Tome I: Description géométrique du Maroc. Paris, Imprimerie du Service géographique de l'Armée, 1926; 1 vol. 31cm. (Présenté par M. R. Bourgeois.)

## OUVRAGES RECUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1927.

Revue sommaire des récents travaux sur le maintien et l'amélioration de la qualité des cotons égyptiens, par Victor M. Mosseri. Le Caire, Imprimerie de l'Institut français d'archéologie orientale, 1927; 1 vol. 27cm, 5.

Les catastrophes météorologiques de l'année et leurs causes, par le général CHAPEL.

Paris, Charles Lavauzelle et Cie, 1927; 1 fasc. 21cm, 5.

Über einige neue Anschauungen in der Tektonik, von W.-A. Obrutschew (in

Geologisches Archiv, 4 Jahrg., 1927, p. 180).

Précis d'hygrométrie du bâtiment. Le problème de la conservation des matériaux, des habitations et des monuments, par A. Knapen. Paris, Revue mensuelle de la Chambre syndicale des entrepreneurs de maçonnerie, ciment et béton armé de la Ville de Paris et du département de la Seine, 1926; 1 fasc. 23cm, 5. (Présenté par M. Breton.)

L'énergie des marées ou houille bleue. Notice explicative pour l'application des brevets de la Société « L'énergie des marées », par Andre Defour. Sans lieu ni date; 1 fasc. polycopié 24em, 5; 6 planches. (Présenté par M. Bigourdan.)

La chaleur et le froid, par A. Boutaric. Paris, Ernest Flammarion, 1927; 1 vol.

18cm, 5. (Présenté par M. Charles Moureu.)

Faune de France. 14. Diptères pupipares, par L. FALCOZ. Paris, Paul Lechevalier, 1926; 1 fasc. 25cm. (Présenté par M. Louis Bouvier.)

Leçons de cinématique, par RAOUL BRICARD. Tome II : Cinématique appliquée. Paris, Gauthier-Villars et Cie, 1927; 1 vol. 25cm, 5. (Présenté par M. d'Ocagne.)

Chimie industrielle. La grande industrie chimique, les métalloides et leurs composés, les métaux et leurs sels, industries organiques, par PAUL BAUD. Paris, Masson et Cie, 1927; 1 vol. 24cm. (Présenté par M. Charles Moureu.)

Die Technik der Vorzeit, der geschichtlichen Zeit und der Naturvölker, par FRANZ M. Feldhaus. Leipzig und Berlin, Wilhelm Engelmann, 1914; 1 vol. 27cm.

Paroles prononcées aux obsèques de M. Haton de la Goupillière le 13 janvier 1927. (Extrait des Annales des mines, février 1927.) Paris, Dunod; 1 fasc. 21cm, 5.

Conservation de la viande et du poisson, par C. BIDAULT. Paris, J.-B. Baillière et fils, 1927; 1 vol. 23cm.

Statistique mathématique, par Charles Jordan. Paris, Gauthier-Villars et Cie, 1927; 1 vol. 25cm, 5.

Les systèmes d'équations aux dérivées partielles, par M. MAURICE JANET. Fasc. XXI du Mémorial des sciences mathématiques. Paris, Gauthier-Villars et Cie, 1927; 1 fasc. 25cm. (Présenté par M. Hadamard.)

Sadi Carnot; biographie et manuscrit publiés sous le haut patronage de l'Académie des sciences avec une introduction de M. ÉMILE PICARD. Paris, Gauthier-Villars et Cie, 1927; 1 vol. 28cm.

Le opere di Alessandro Volta. Edizione nazionale. Volume quarto. Milano, Ulrico Hœpli, 1927; 1 vol. 30cm, 5.

Un biologiste canadien: Michel Sarrazin 1659-1735, par Arthur Vallee. Québec, 1927; 1 vol. 25cm.

De l'infra-rouge à l'ultra-violet. Les radiations lumineuses en physiologie et thérapeutique, par A.-C. Guillaume. Paris, Masson et Cie, 1927; 1 vol. 21cm. (Présenté par M. d'Arsonval.)

De la contraction utérine et des dyscinésies corrélatives, par L.-A. Demelin. Paris, Gaston Doin et Cie, 1927; 1 vol. 21cm, 5. (Présenté par M. Bazy.)

Nouvelles expériences sur les conditions mécaniques du vol des avions, par E. Huguenard, A. Magnan, A. Planiol. Paris, Bulletin technique du Service technique de l'aéronautique, décembre 1926 (n° 38); 1 fasc. 31°m, 5. (Présenté par M. Rateau.)

#### ERRATA.

# (Séance du 28 février 1927.)

Note de M. Kolossoff, Sur une transformation des équations de l'élasticité:

Page 512, ligne 5, formule (1), au lieu de  $+\rho x$ , lire  $+\rho X$ .

Page 513, ligne 3, au lieu de fonction arbitraire de z, lire fonction arbitraire de  $\zeta$ ; ligne 12, au lieu de Posons  $\Psi = Z = 0$ , lire Posons  $\psi = Z = 0$ ; ligne 18, lire

$$\frac{2}{\mu} \frac{\partial p}{\partial \zeta_1} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = 2 \frac{\lambda + \mu}{\lambda} \frac{\partial^2 f_1}{\partial \zeta_1^2}.$$

# (Séance du 28 mars 1927.)

Note de MM. Huguenard, Magnan et Sainte-Laguë, Sur la détermination cinématographique des polaires en vol des oiseaux, des planeurs et des avions:

Page 803, ligne 10, au lieu de Les variables sont ici v,  $\tau$ ,  $\omega$ , lire Les variables sont ici v,  $\tau$ ,  $\varphi$ .

Note de M. H. Colin, La saccharogénie dans la Betterave :

Page 836, ligne 3 en remontant, au lieu de isomériser le glucose, lire isomériser le glucose en excès.

Page 837, ligne 19, lire le rapport réducteur va diminuant.